

# 時間分解分光測定を利用した 光触媒の開発

メカニズムを理解し、高性能光触媒を実現！



豊田工業大学大学院工学研究科  
山方 啓

# 本日の発表内容

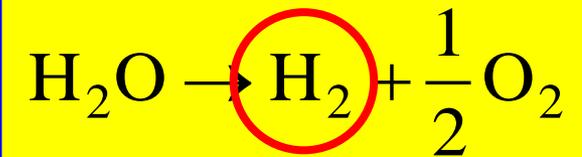
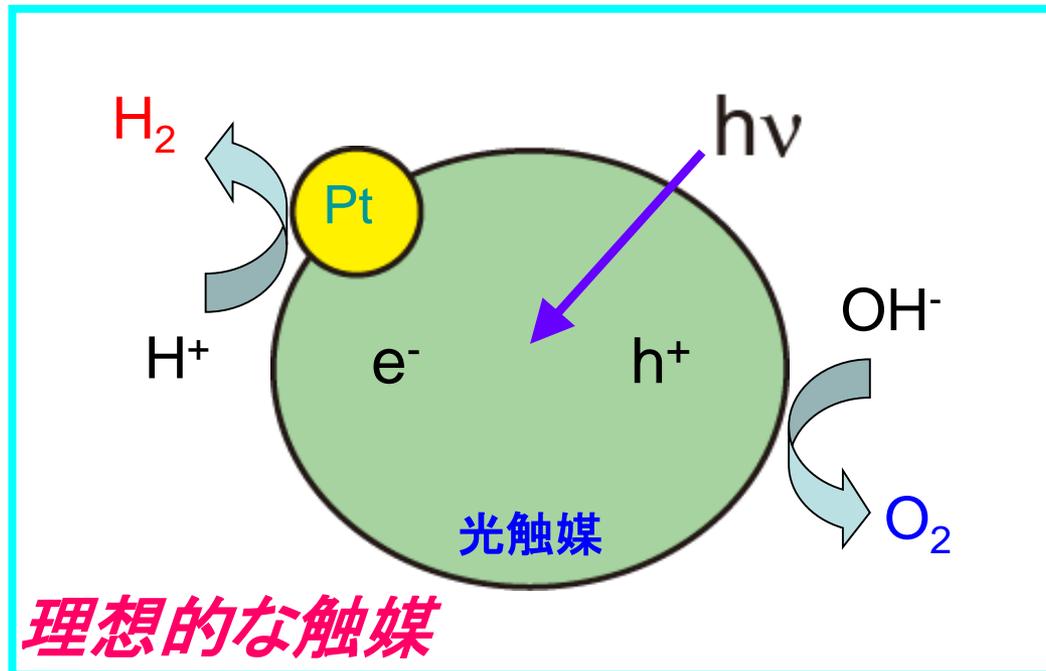
## 時間分解赤外分光を用いた光触媒反応の機構解明

1. 光触媒について
2. 光励起キャリアーの時間分解赤外分光観察
3. 不純物ドーピングによる可視光応答型光触媒  
Niをドーピングした $\text{SrTiO}_3$
4. 助触媒への電子移動と正孔移動  
 $\text{LaTiO}_2\text{N}$ 可視光応答型光触媒

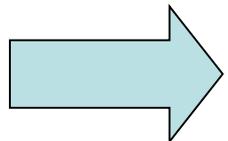
(我々の最終目標)

# 太陽光水分解光触媒を実現

太陽光と水から水素を無尽蔵に製造できる！



- ・CO<sub>2</sub> を排出しない
- ・貯蔵・運搬ができる



エネルギー問題や環境問題を解決できる！

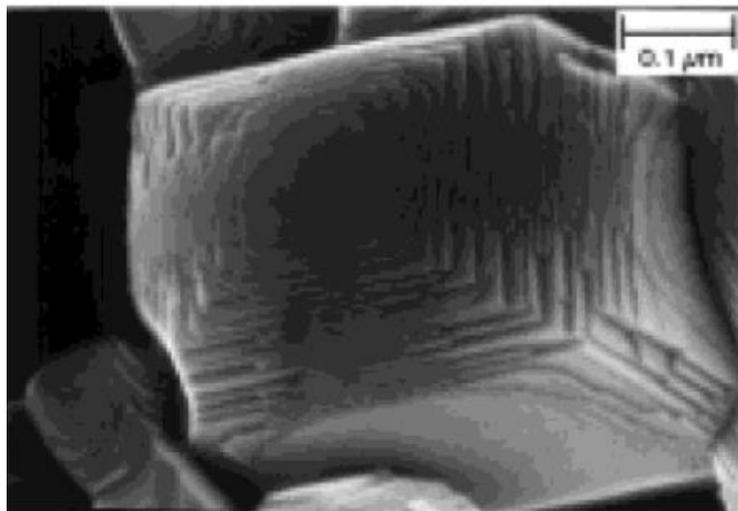
# 現在の最先端水分分解光触媒

最重要課題 紫外光活性は十分だが可視光活性はまだ低い

270 nm 量子効率~50%

(十分な活性)

NiO/NaTaO<sub>3</sub>(La)



東京理科大学: 工藤昭彦教授

410 nm 量子効率~5.2%

(600 nm 30%で実用化)

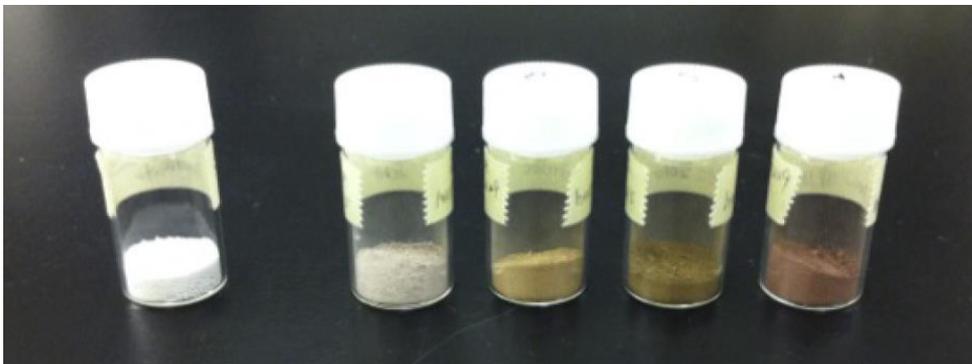
Rh-Cr/GaN:ZnO



東京大学: 堂免一成教授

# 一般的な可視光型光触媒の構造

窒素や遷移金属をドーピングしてバンド構造を制御



可視光で反応が起こる

(問題点)

紫外の活性が落ちる

TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, etc.

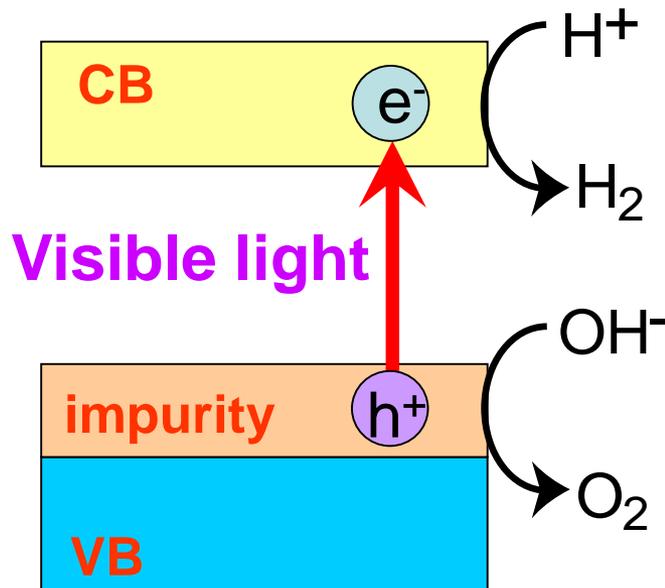


UV light

Ni, Cr, Rh,  
N, etc.



doping

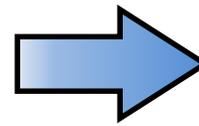


# ドーピングが及ぼす問題点

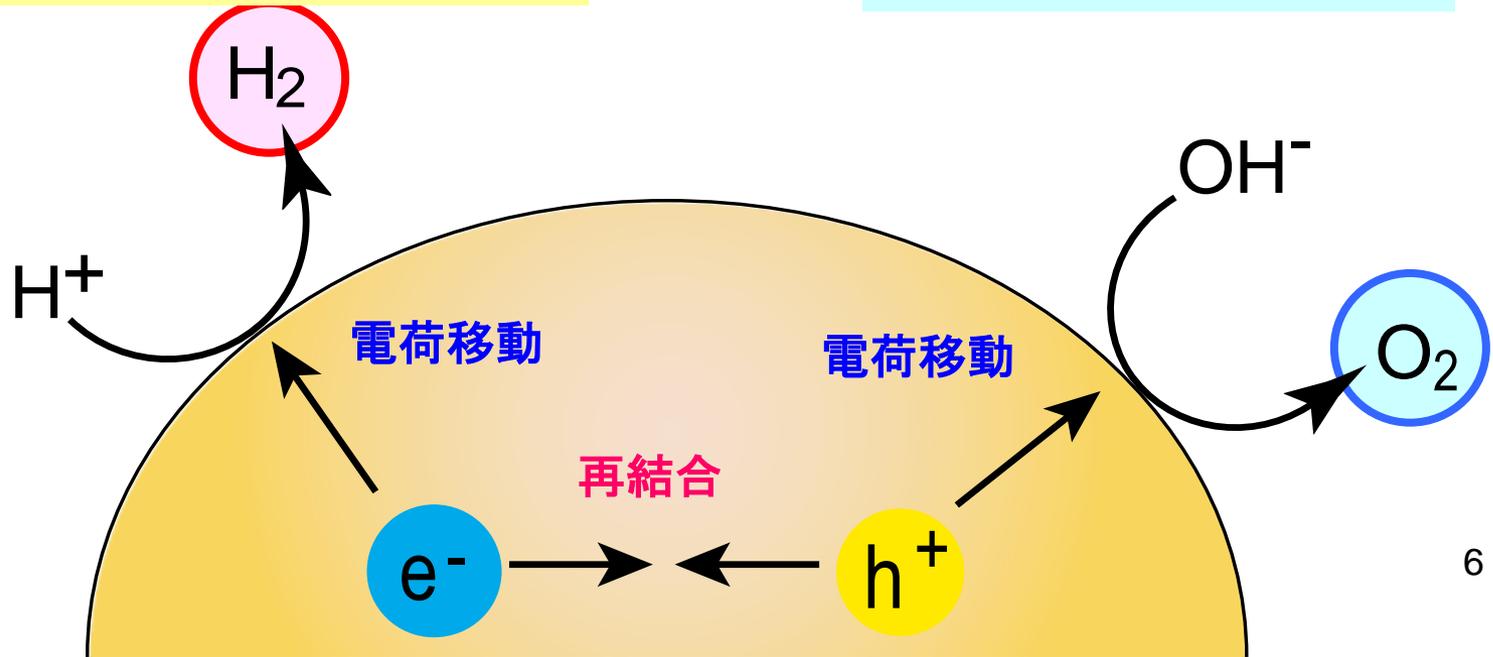
1. 不純物準位に電子や正孔がトラップされる
2. 電子・正孔再結合が促進される

⇒ ドーピングでキャリアの動きがどう変わるか？

$$\text{量子効率} = \frac{\text{電荷移動}}{\text{電荷移動} + \text{再結合}}$$



時間分解測定が  
有力な手法

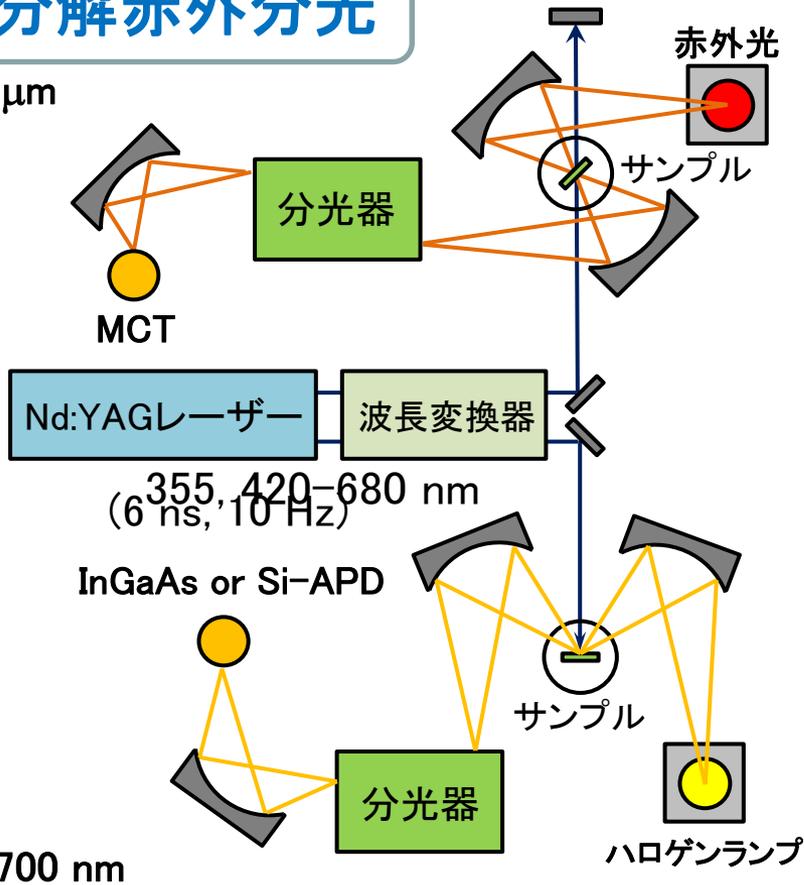


# 時間分解可視・近赤外・赤外分光測定

光励起電子・正孔のエネルギーと再結合過程を調べられる\*

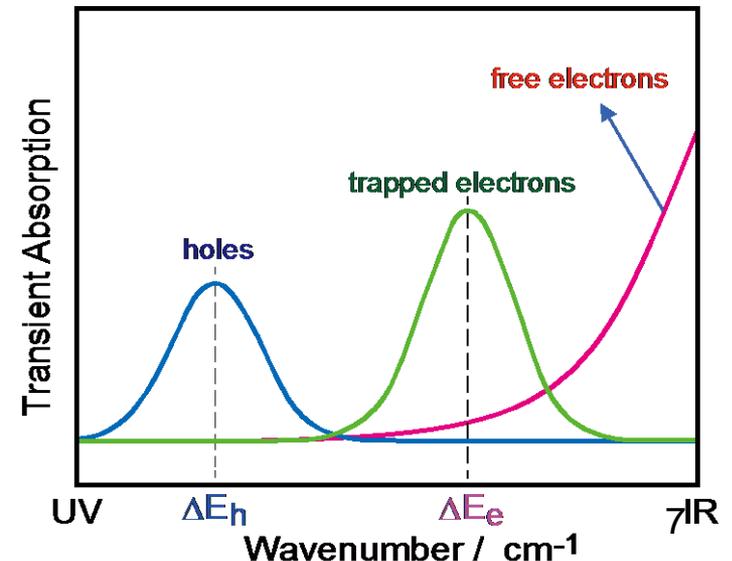
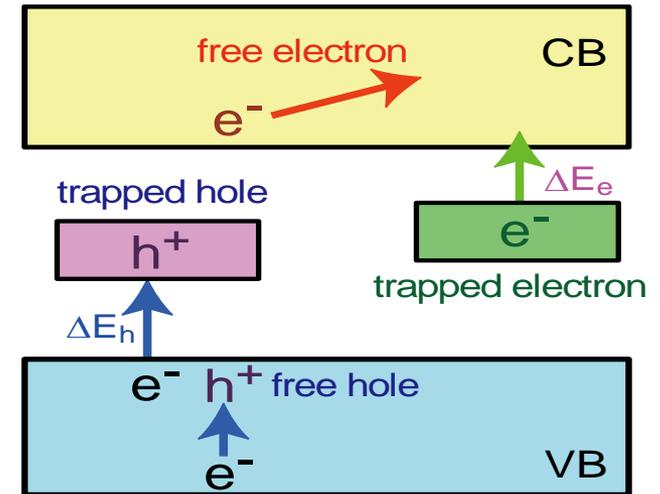
## 時間分解赤外分光

1.7 - 10  $\mu\text{m}$



400 - 1700 nm

## 時間分解可視近赤外分光



# 実験で用いたNiドープSrTiO<sub>3</sub>

ドープしたSrTiO<sub>3</sub>を固相法で合成\*

① SrTiO<sub>3</sub> (ドープなし)

② Niを1%ドープ

Ti<sup>4+</sup> → Ni<sup>2+</sup> - O<sup>2-</sup> (酸素欠陥)

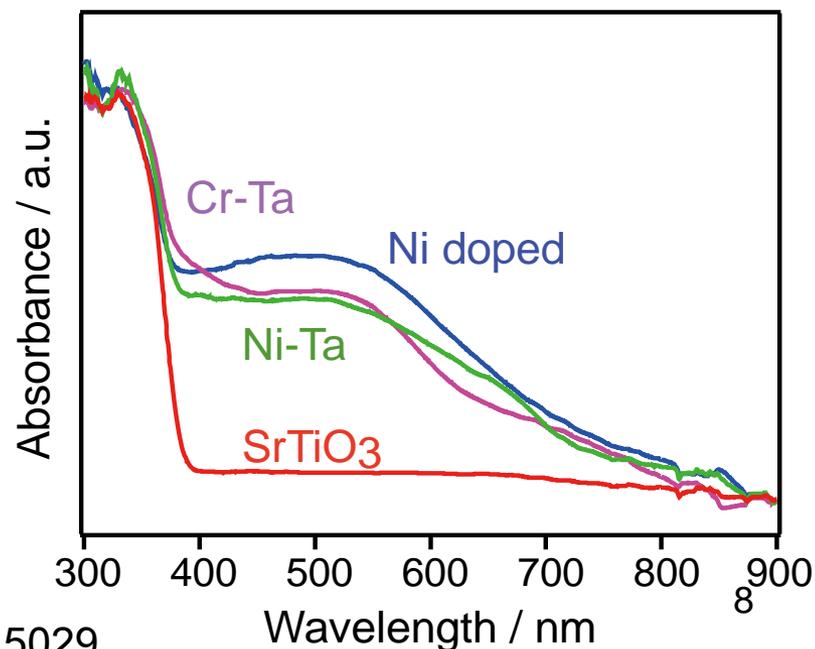
③ Ni1%とTa2%を共ドープ

3Ti<sup>4+</sup> → Ni<sup>2+</sup> + 2Ta<sup>5+</sup> (欠陥抑制)

キャリアーの“動き”への影響

1. 定常反応活性の変化
2. 再結合速度の変化
3. 電子のエネルギー状態

可視光型光触媒



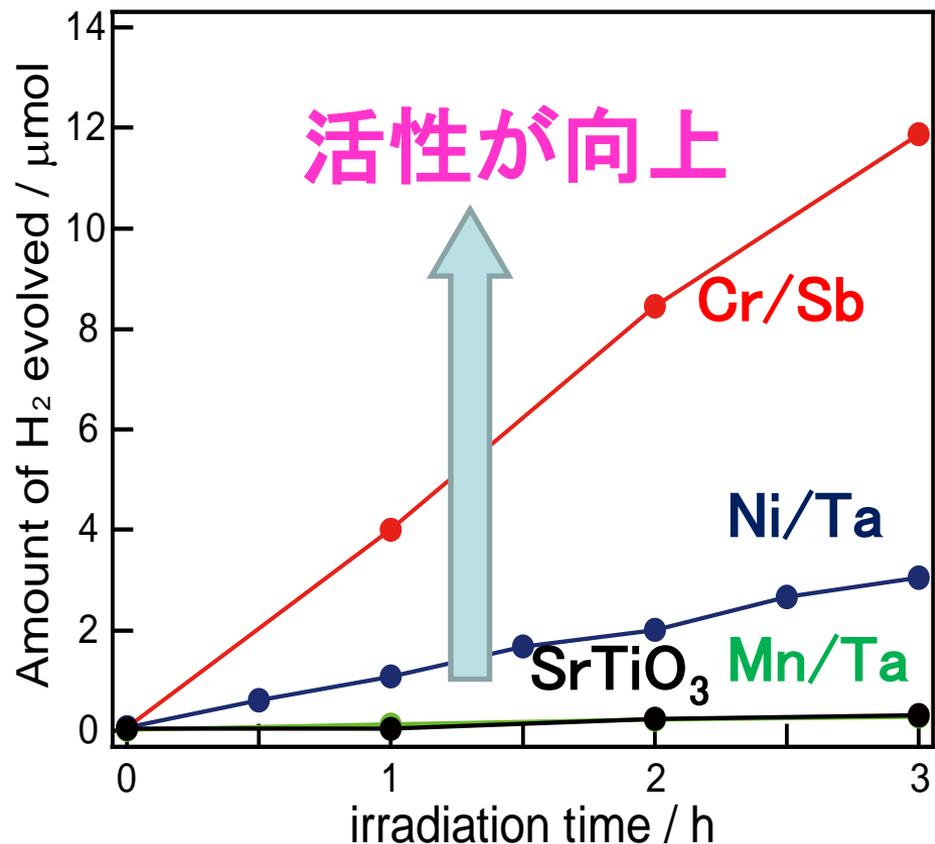
\*H. Kato and A. Kudo: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5029

# ドーピングしたSrTiO<sub>3</sub>のH<sub>2</sub>生成活性

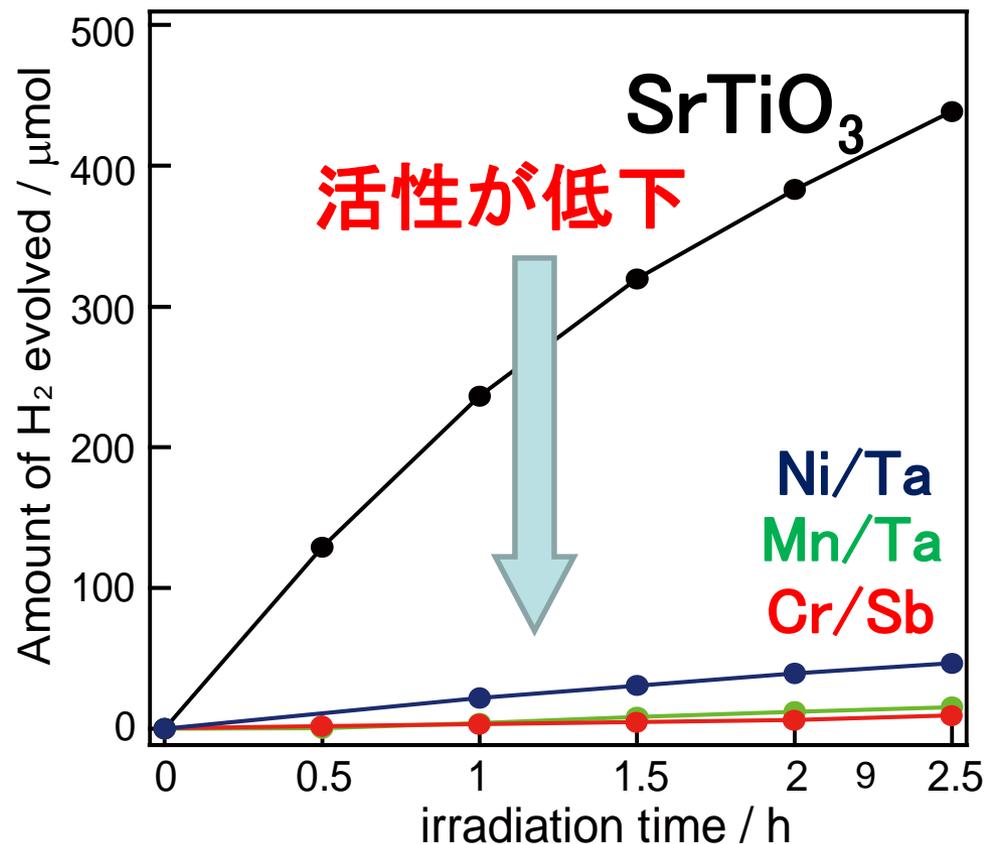
( 問題点 )

可視光活性は向上するが紫外光活性が低下

可視光照射 ( >420 nm )



紫外光照射 ( >250 nm )



# ドーピングによる再結合過程の変化

## 時間分解測定の結果

# 光励起電子の赤外吸収スペクトル

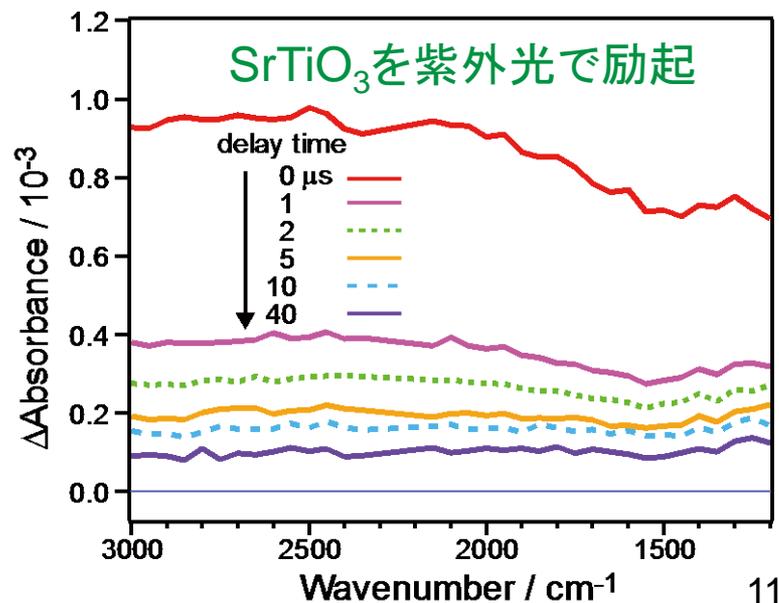
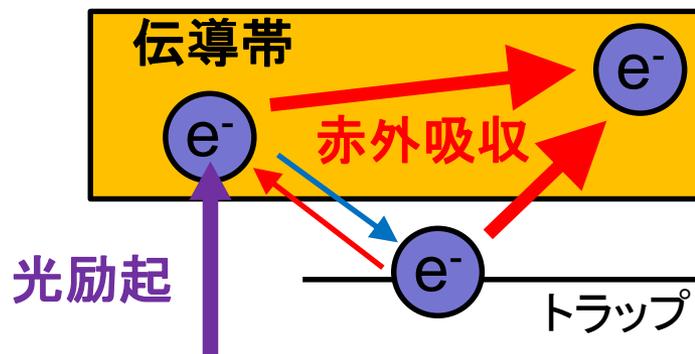
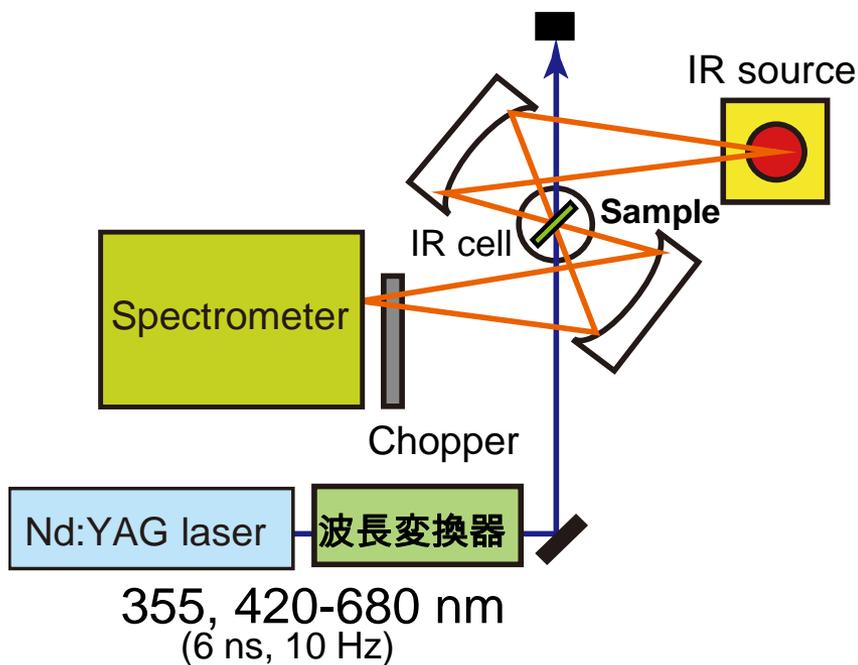
光励起電子の再結合過程を調べることができる

時間分解能

20 ns ~ 10 s

感度が高い

$\Delta$ Absorbance:  $10^{-6}$

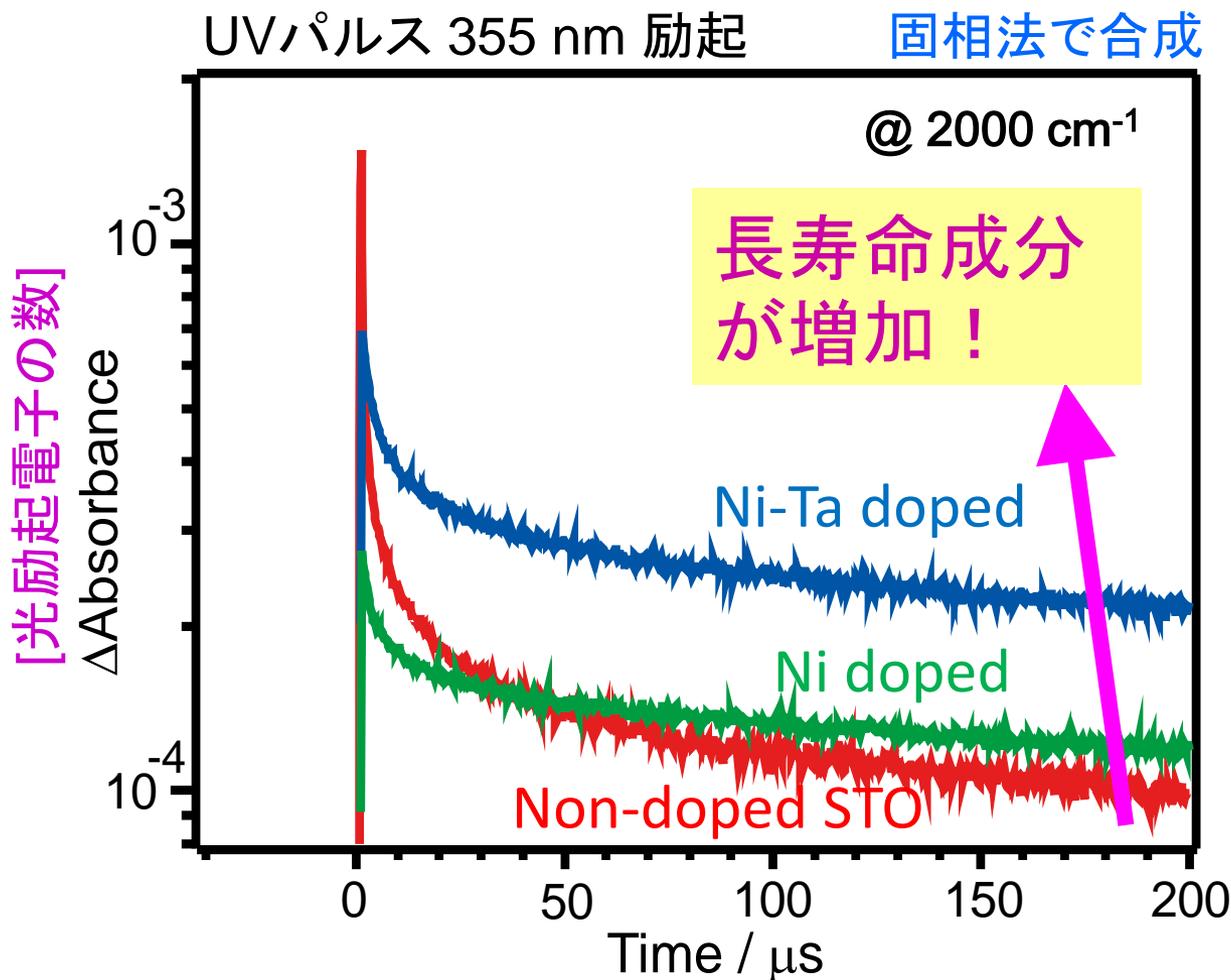


# 光励起電子の減衰過程

NiとTaを共ドーピングすることで電子の寿命は長くなる！



しかし、なぜ活性が低下するのか？



# 光励起電子と正孔の反応活性

Niをドーピングすると → 電子の反応活性が低下！

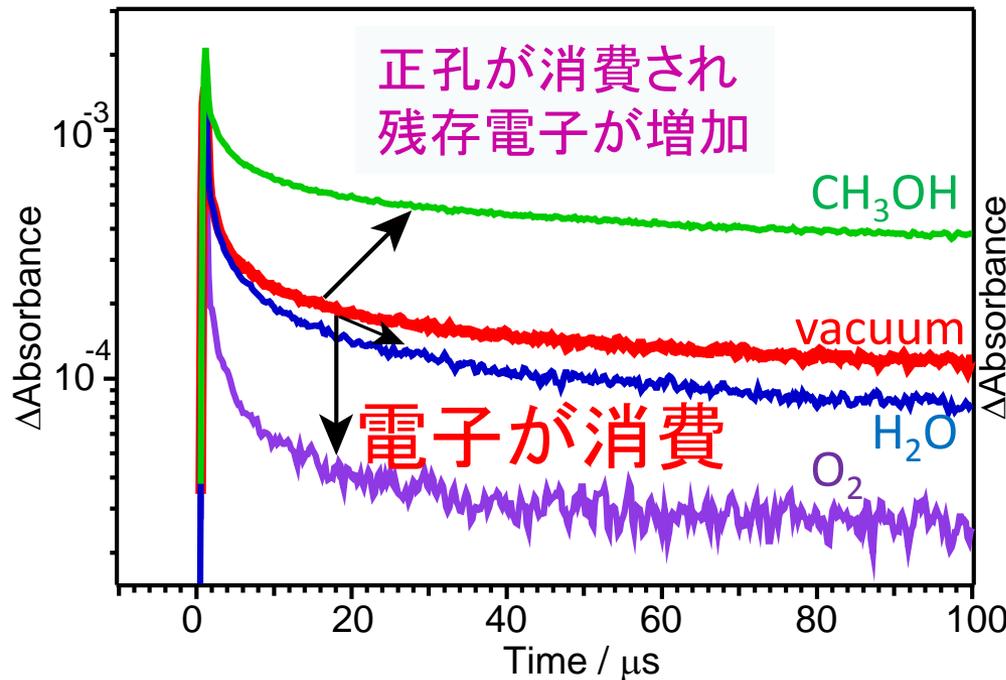
## 電子の反応



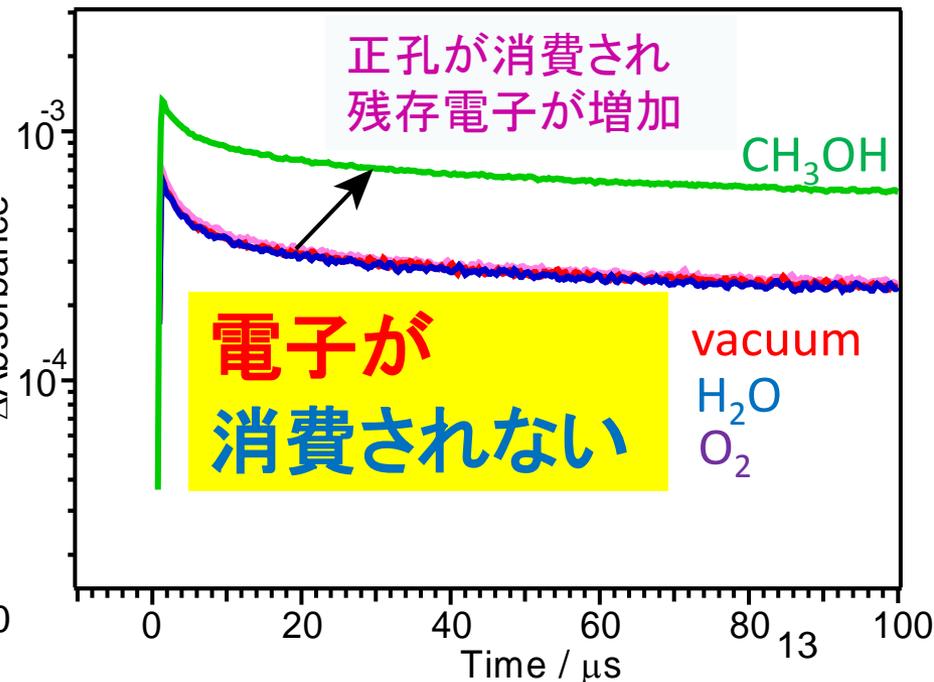
## 正孔の反応



**SrTiO<sub>3</sub>**



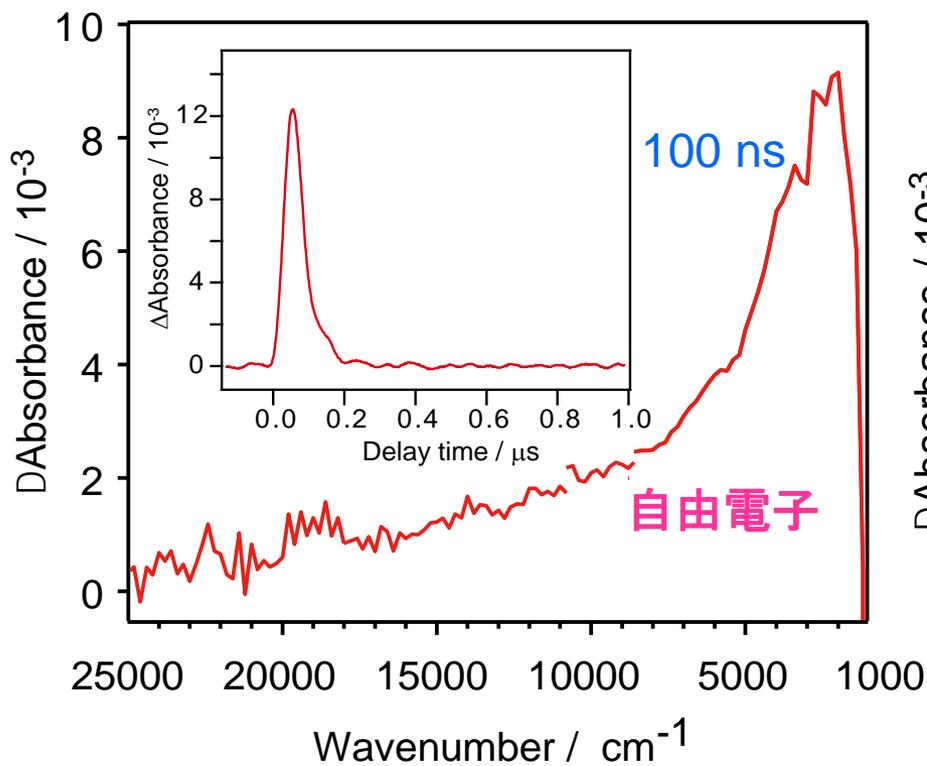
**Ni/Ta-SrTiO<sub>3</sub>**



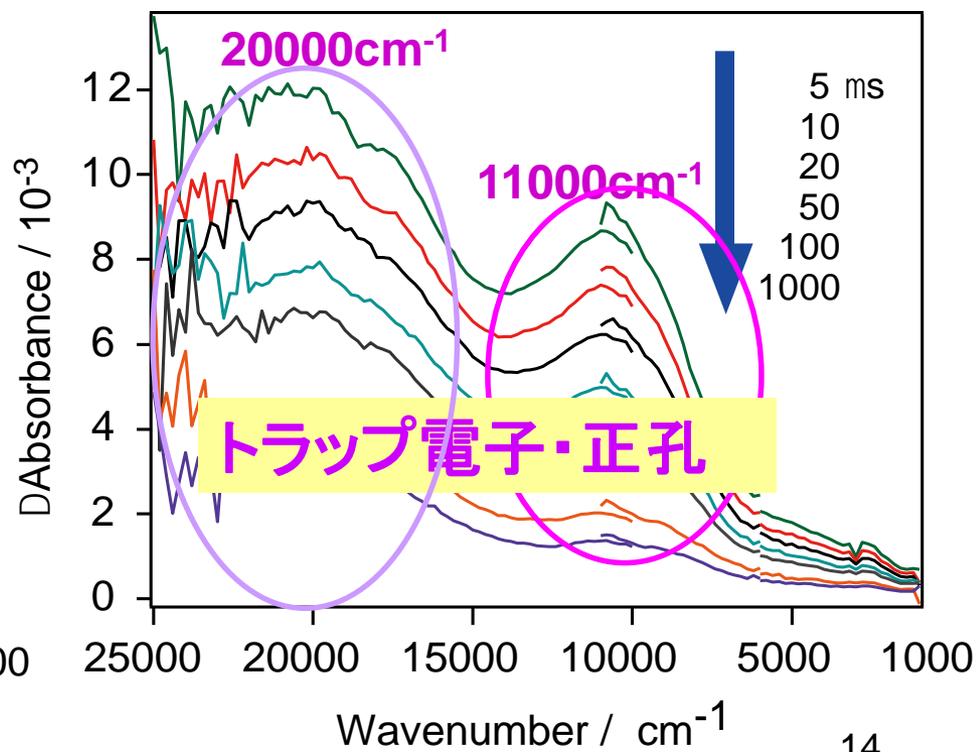
# ドーピングしたSrTiO<sub>3</sub>の過渡吸収スペクトル

1. 単結晶は自由電子特有のスペクトルで寿命が短い
2. Ni/Ta-STOでは大部分のキャリアはトラップされる

単結晶の場合 (100面:信光社)



Ni/Ta dope



# 光触媒における助触媒の効果

## 水素発生助触媒と酸素発生助触媒

効果

1. 水素・酸素反応の過電圧が減少
2. 助触媒が電子や正孔を捕集する

本研究の目的

助触媒への電子・正孔移動を観察

酸素発生  
サイト

$\text{CoO}_x$

$\text{O}_2$

$\text{OH}^-$

正孔移動

電子移動

$h^+$

$e^-$

Pt

水素発生  
サイト

$\text{H}_2$

$\text{H}^+$

(本研究で用いた触媒)

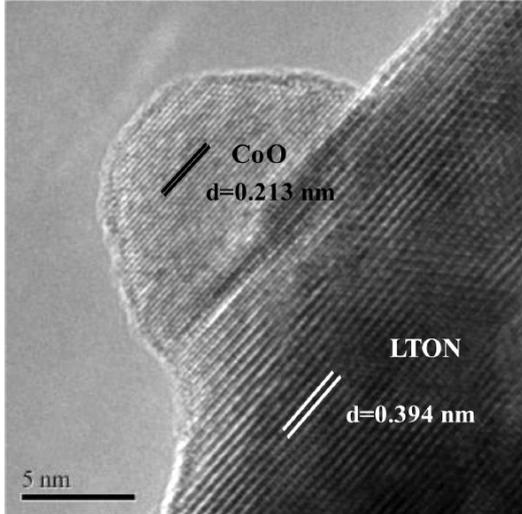
# CoO<sub>x</sub>を担持したLaTiO<sub>2</sub>N

約30%の量子効率で酸素発生 (< 600 nm)

活性向上 ↓

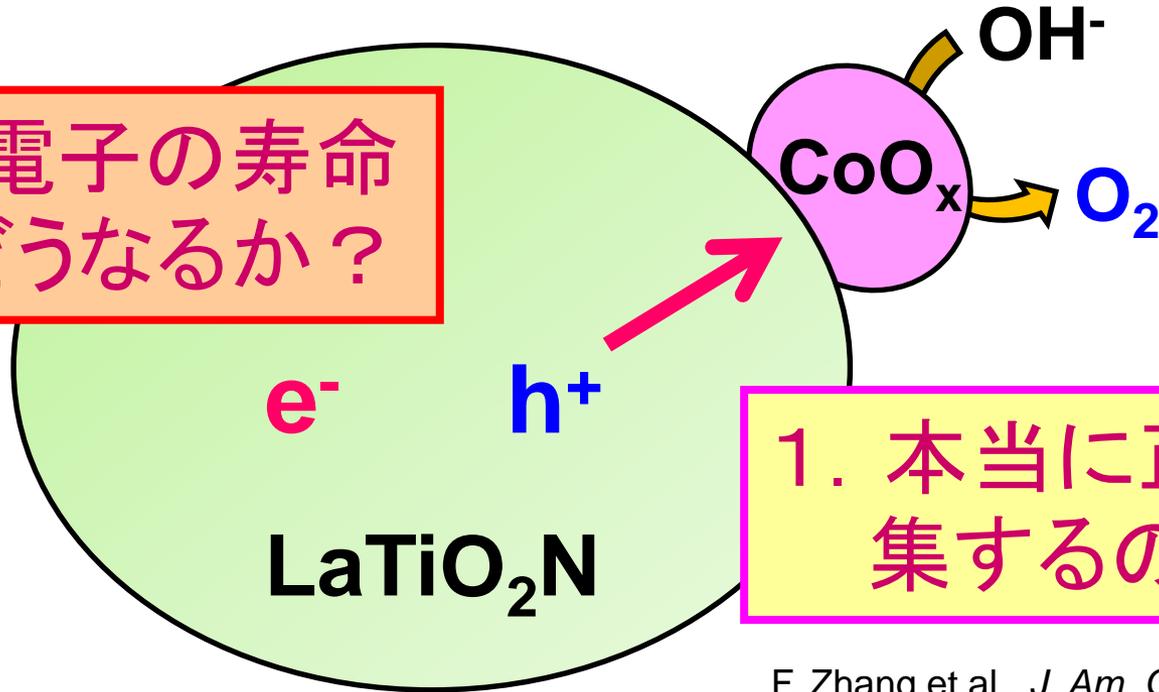
None	25 μmol/h
IrO <sub>2</sub>	170 μmol/h
CoO <sub>x</sub>	736 μmol/h

数ナノメートルの微粒子



東京大学: 堂免一成教授

2. 電子の寿命はどうなるか?

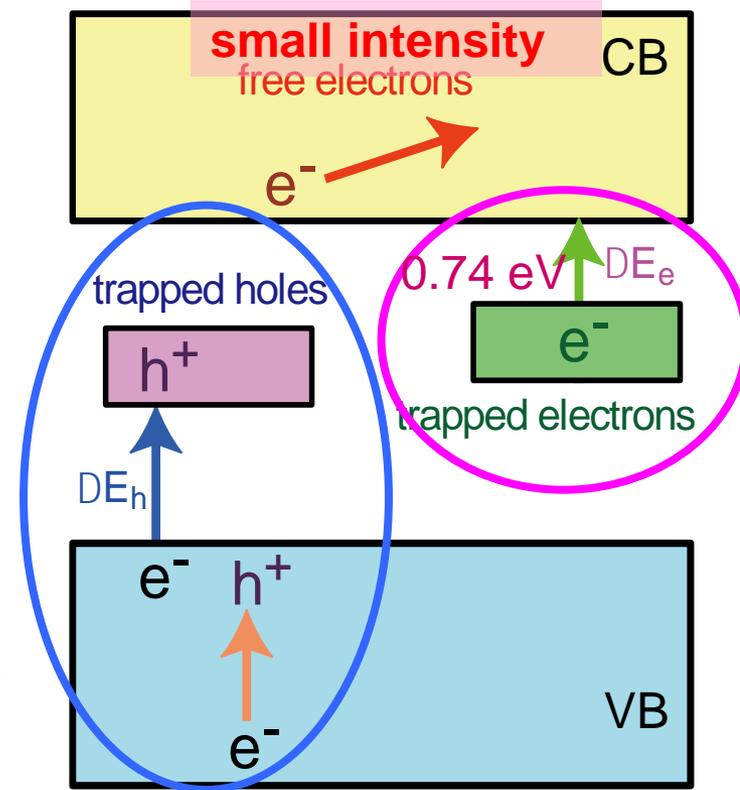
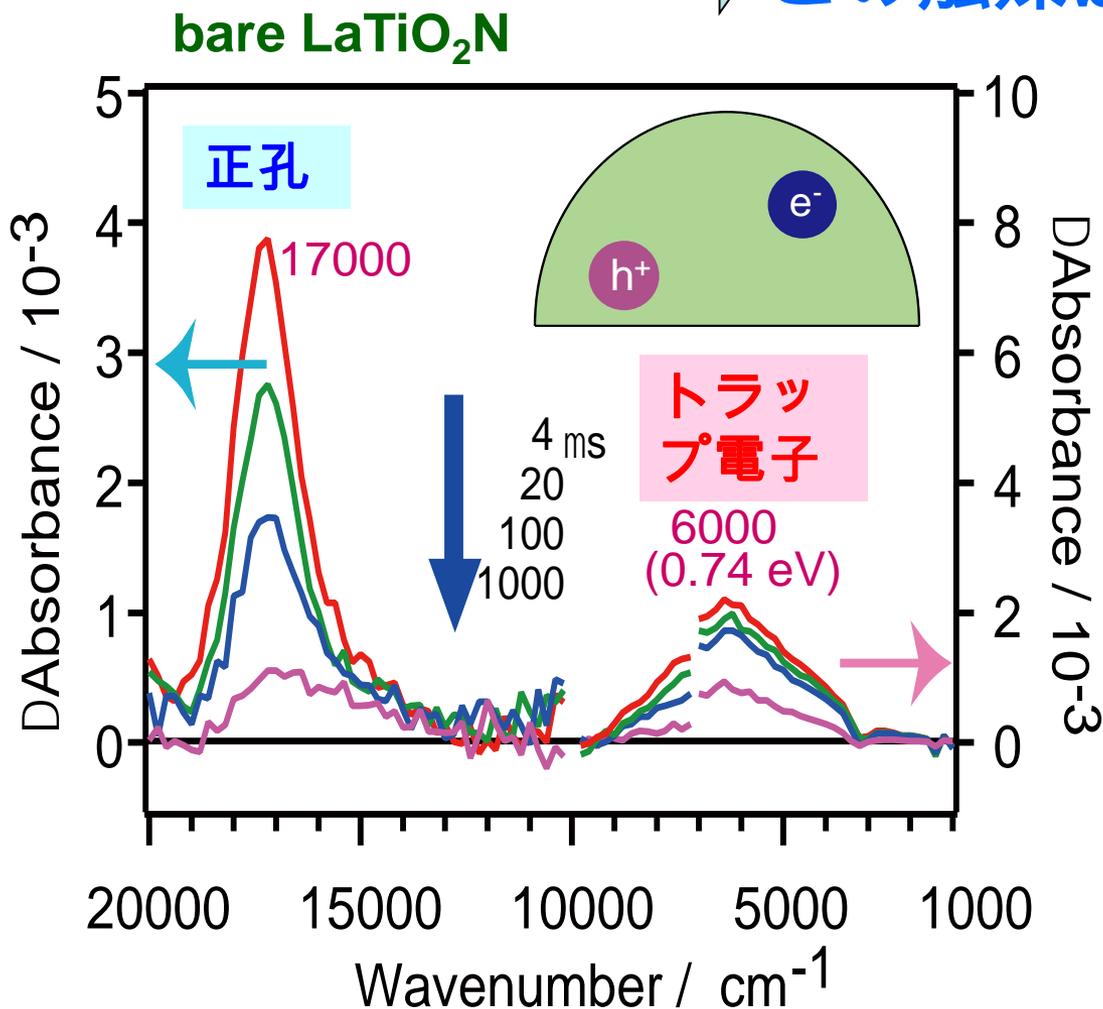


1. 本当に正孔を捕集するのか?

# トラップ電子と正孔の過渡吸収スペクトル

自由電子が少なく電子は深くトラップされている

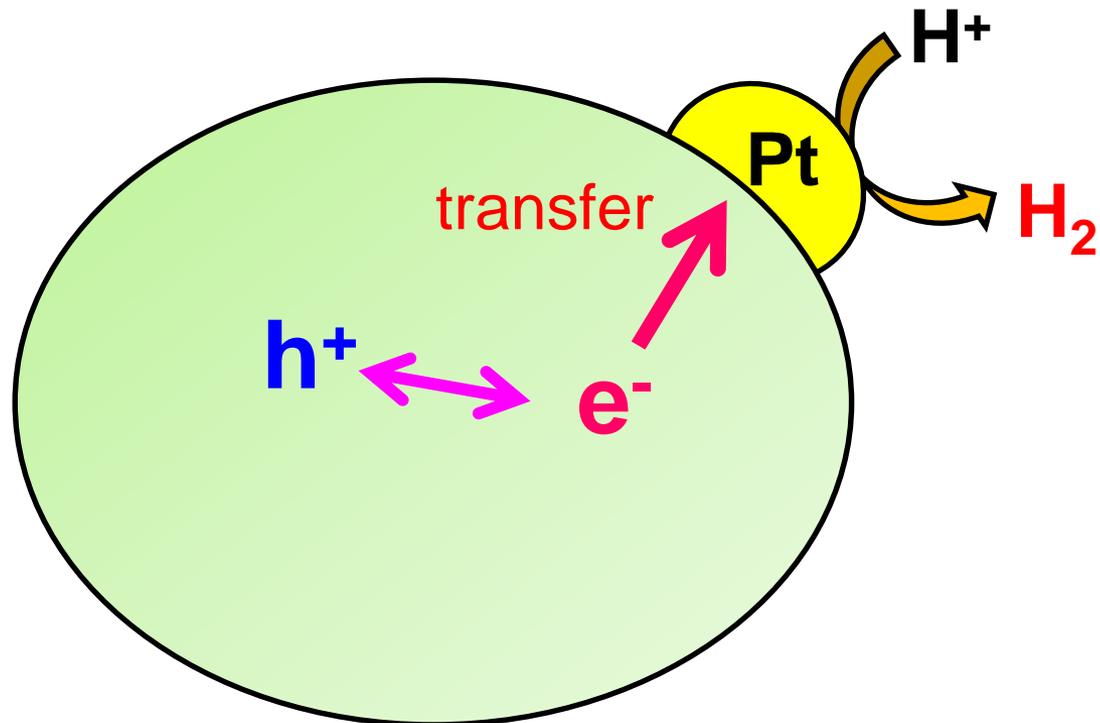
この触媒はH<sub>2</sub>生成活性が低い



“Optical Processes in Semiconductors”,  
J.I. Pankove, Dover, New York, 1975.

# 1. Pt 微粒子の担持効果

電子と正孔の動きをそれぞれ追跡

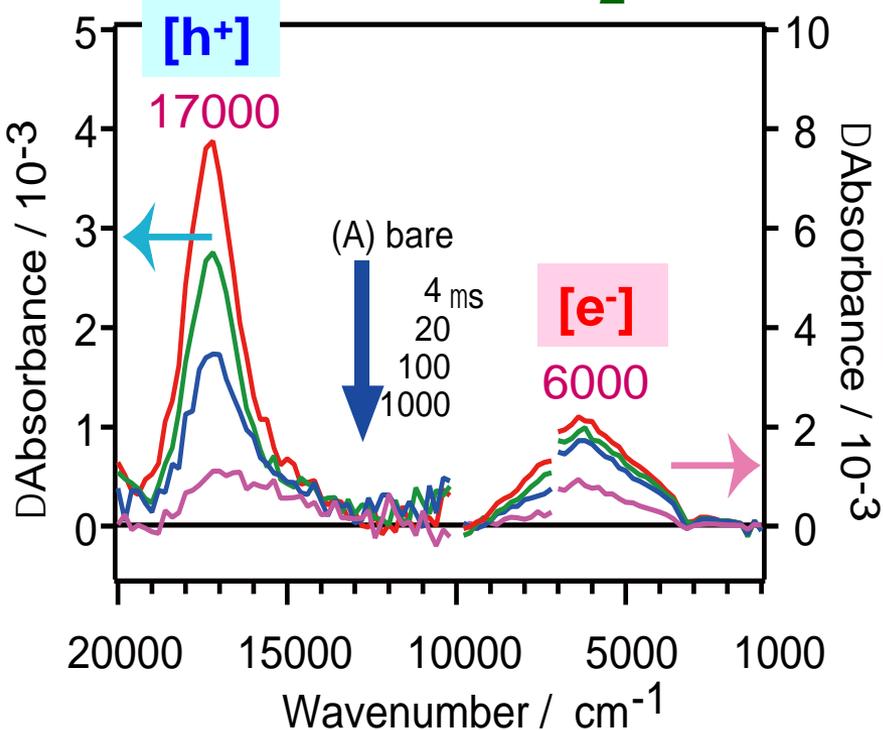


# 1. Pt 担持の影響

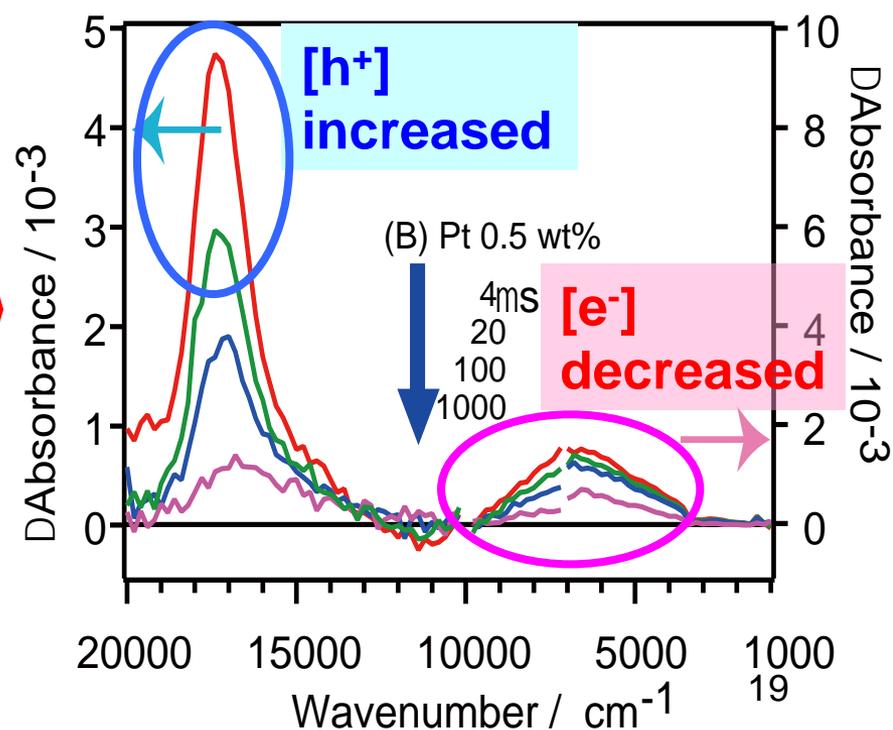
担持したPt に電子が移動

トラップ電子数が減少 & 正孔の数が増加

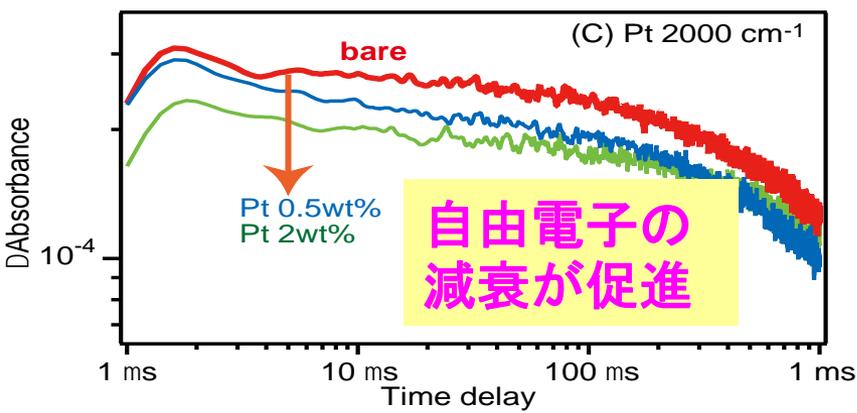
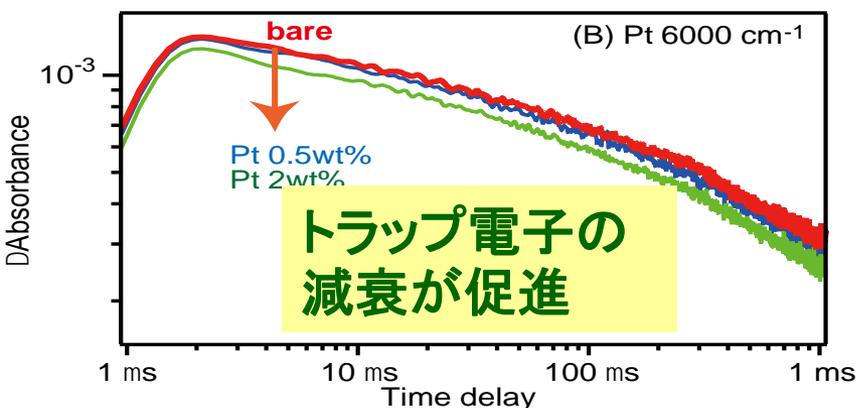
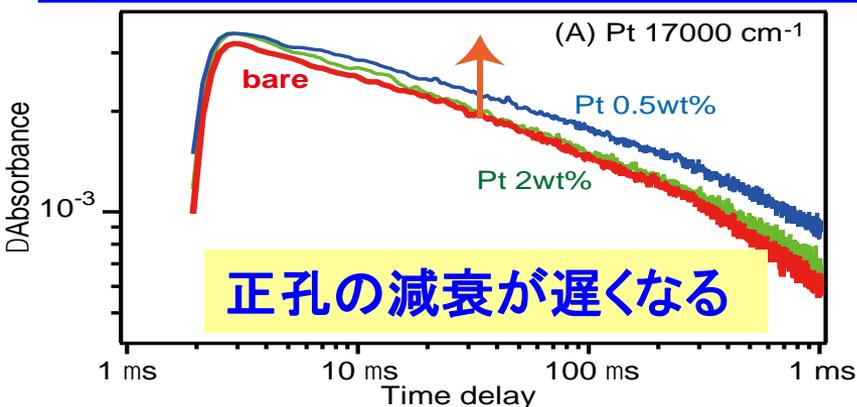
bare LaTiO<sub>2</sub>N



Pt 0.5wt% loaded



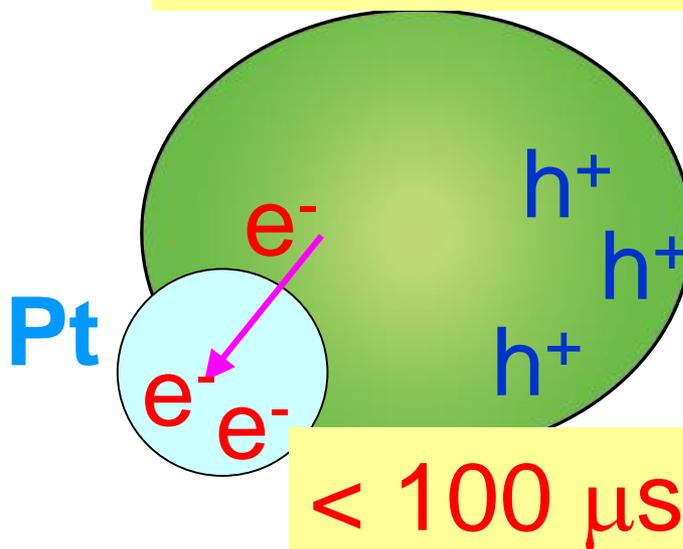
# Pt担持による電子と正孔の減衰過程



Pt は電子を捕捉する

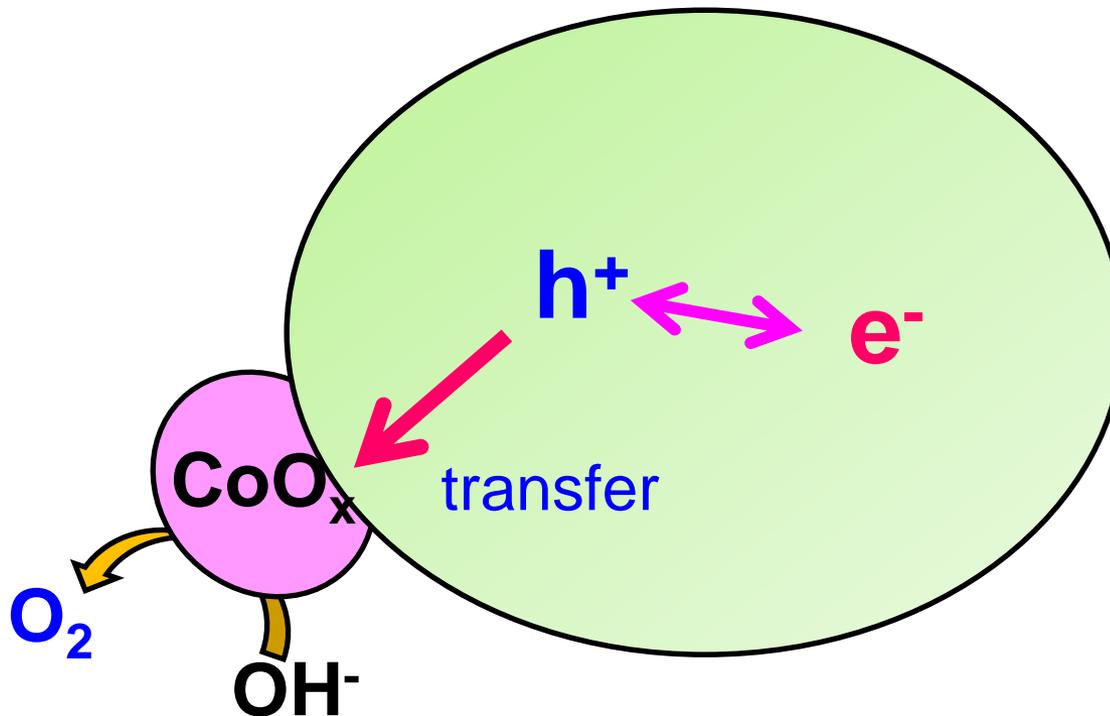
- ・正孔の減衰を遅くする
- ・電子の減衰が速くなる  
(自由電子の変化が大きい)

電荷分離を促進



## 2. $\text{CoO}_x$ 微粒子の担持効果

電子と正孔の動きをそれぞれ追跡

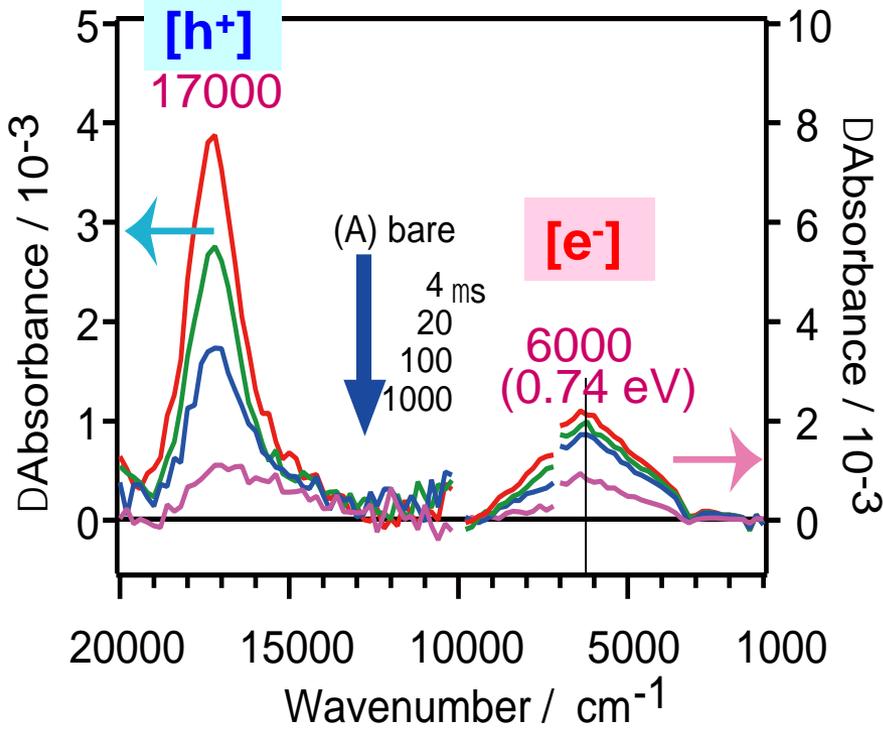


# 2. $\text{CoO}_x$ の担持効果

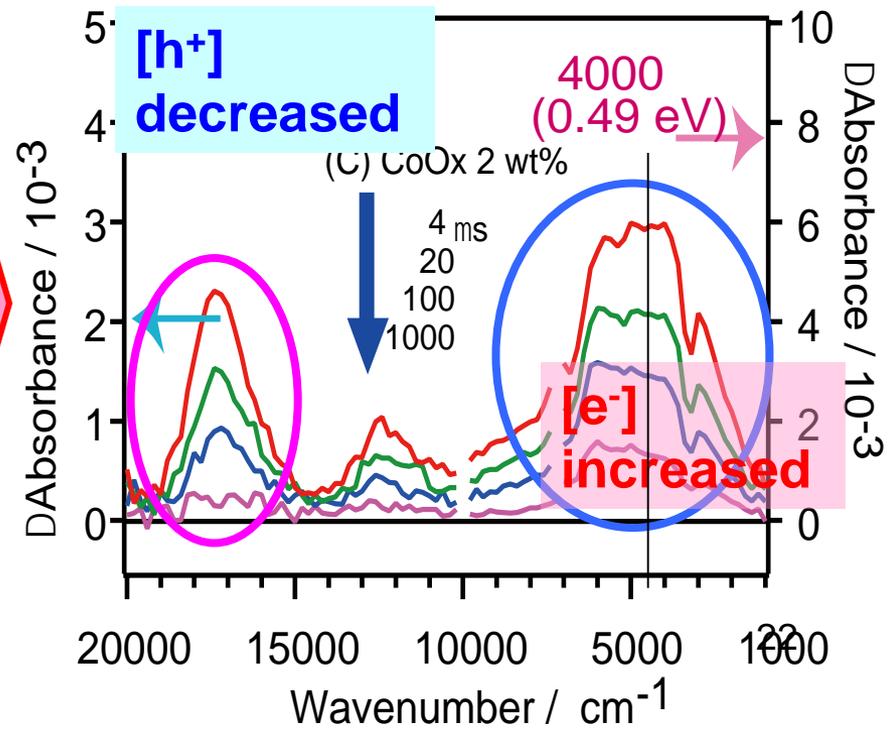
担持した $\text{CoO}_x$ に正孔が移動

1. 正孔数が減少 & トラップ電子数が増加
2. 電子トラップの深さが浅くなる ( $0.74 \rightarrow 0.49 \text{ eV}$ )

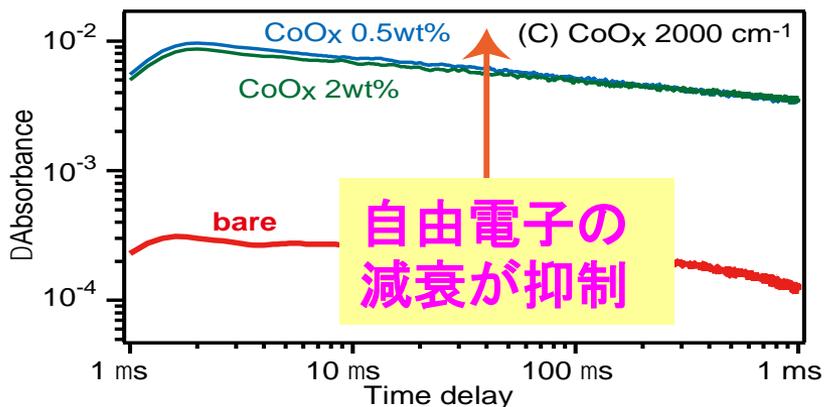
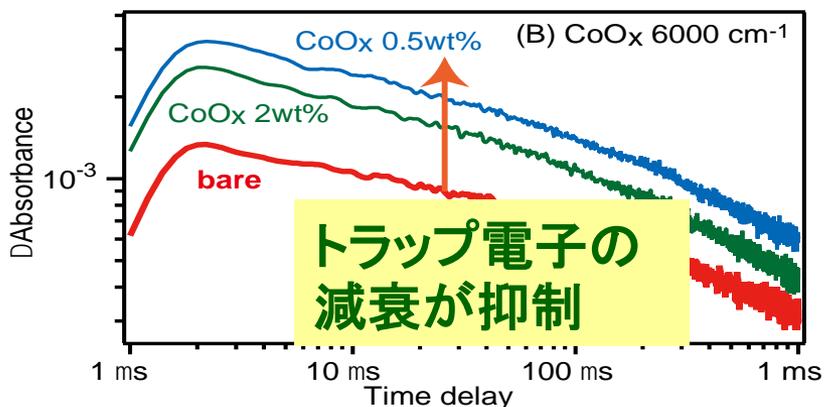
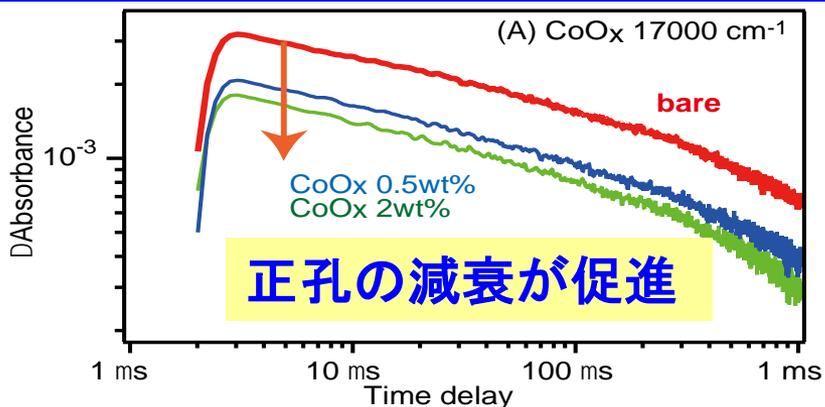
bare  $\text{LaTiO}_2\text{N}$



$\text{CoO}_x$  2wt% loaded



# CoO<sub>x</sub>担持による電子と正孔の減衰過程

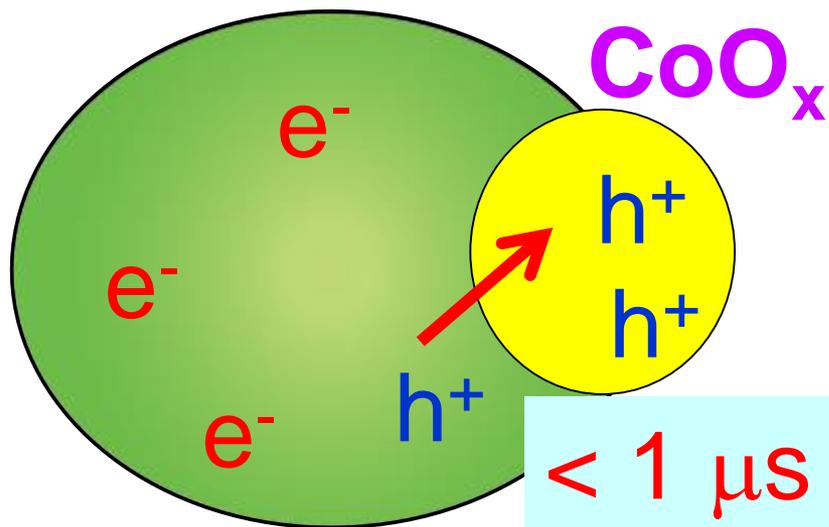


CoO<sub>x</sub> は正孔を捕捉する

- ・正孔の減衰が加速
  - ・電子の減衰が抑制
- (自由電子の変化が大きい)

電荷分離が著しく促進

⇒ 光触媒活性の向上

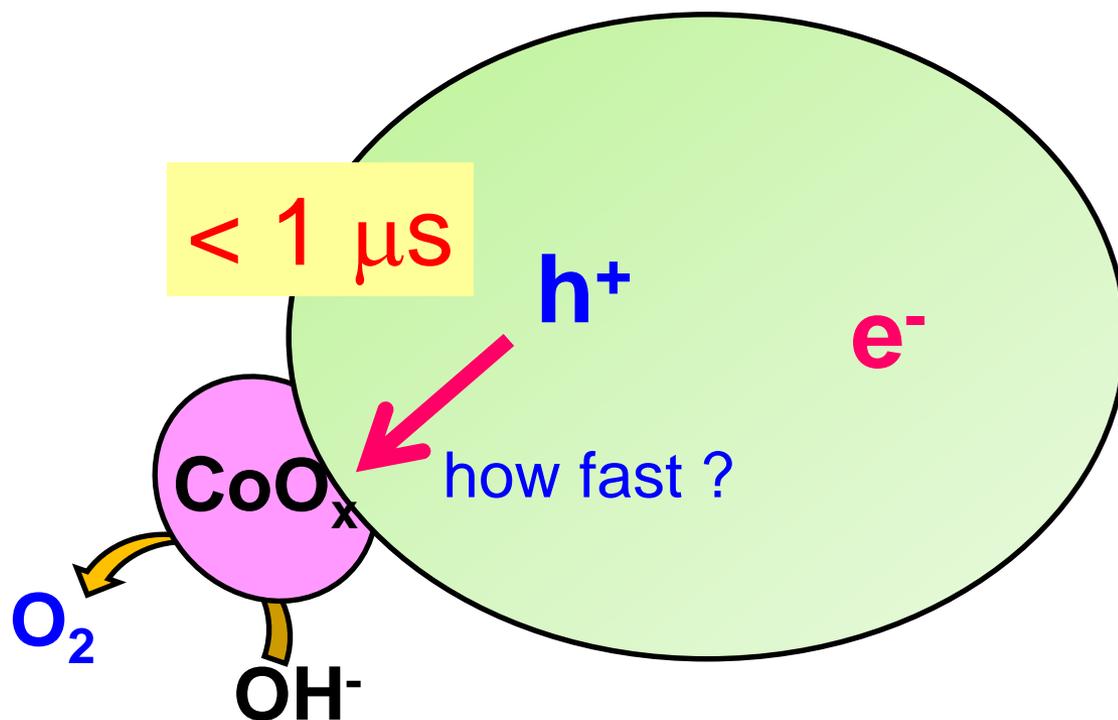


### 3. $\text{CoO}_x$ が正孔を捕捉する速度は？

---

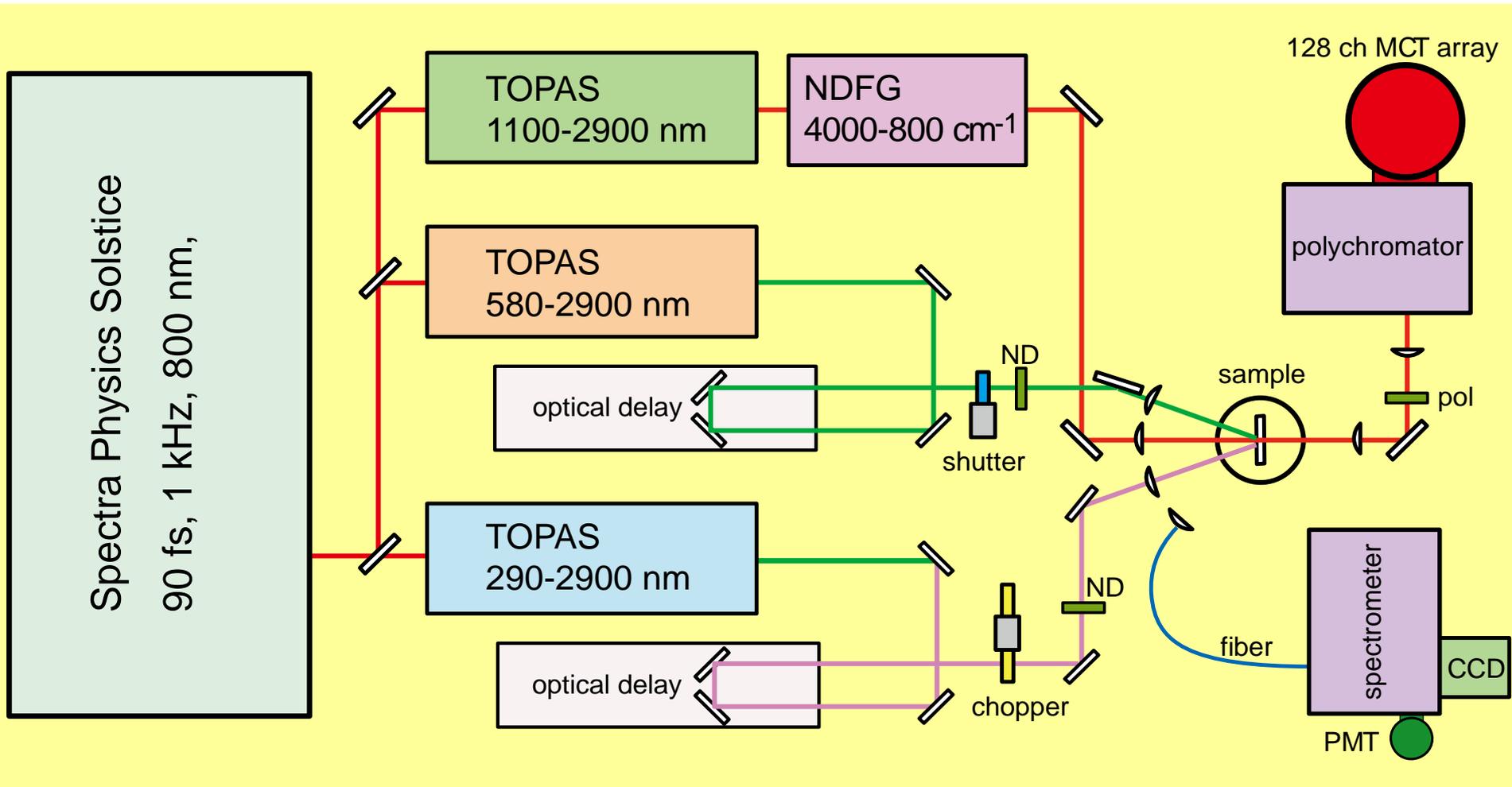
マイクロ秒時間分解測定では不十分

→ フェムト秒時間分解測定をおこなった



# Femtosecond time-resolved IR spectrometer

Time-resolution : 90 fs. Initial process can be measured

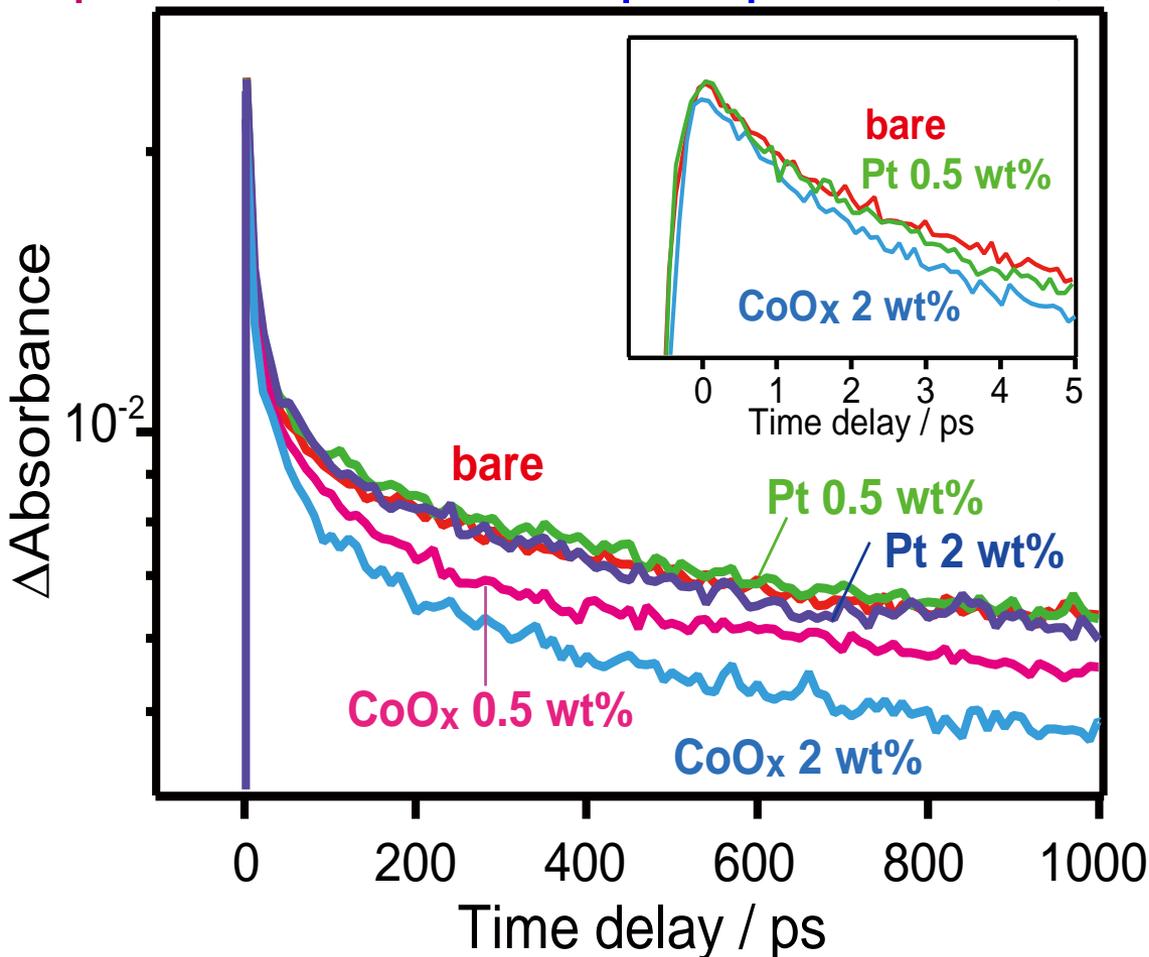


# ピコ秒域での正孔の減衰過程

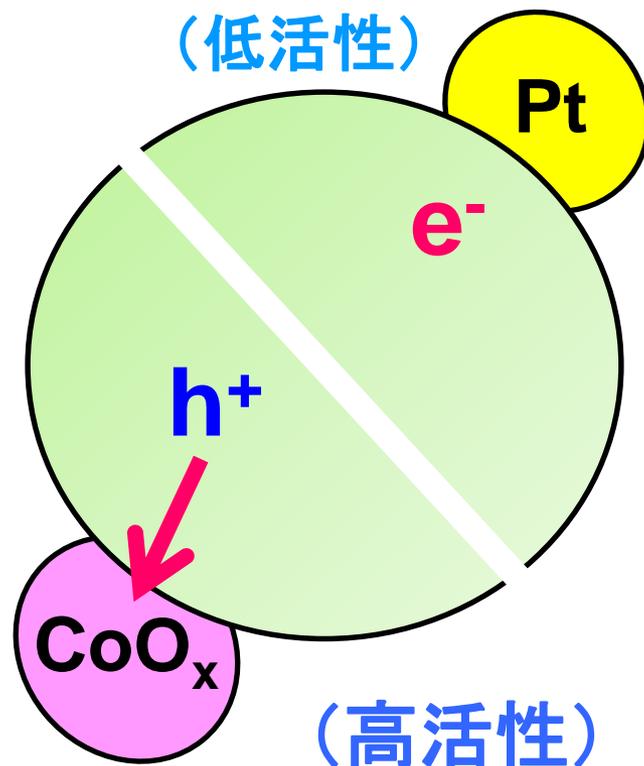
Ptの場合には無担持と区別が付かない

CoO<sub>x</sub>の担持で数ピコ秒以内に正孔が捕捉される

probe: 17000 cm<sup>-1</sup> pump: 500 nm (6 μJ)



正孔は増えない  
(低活性)



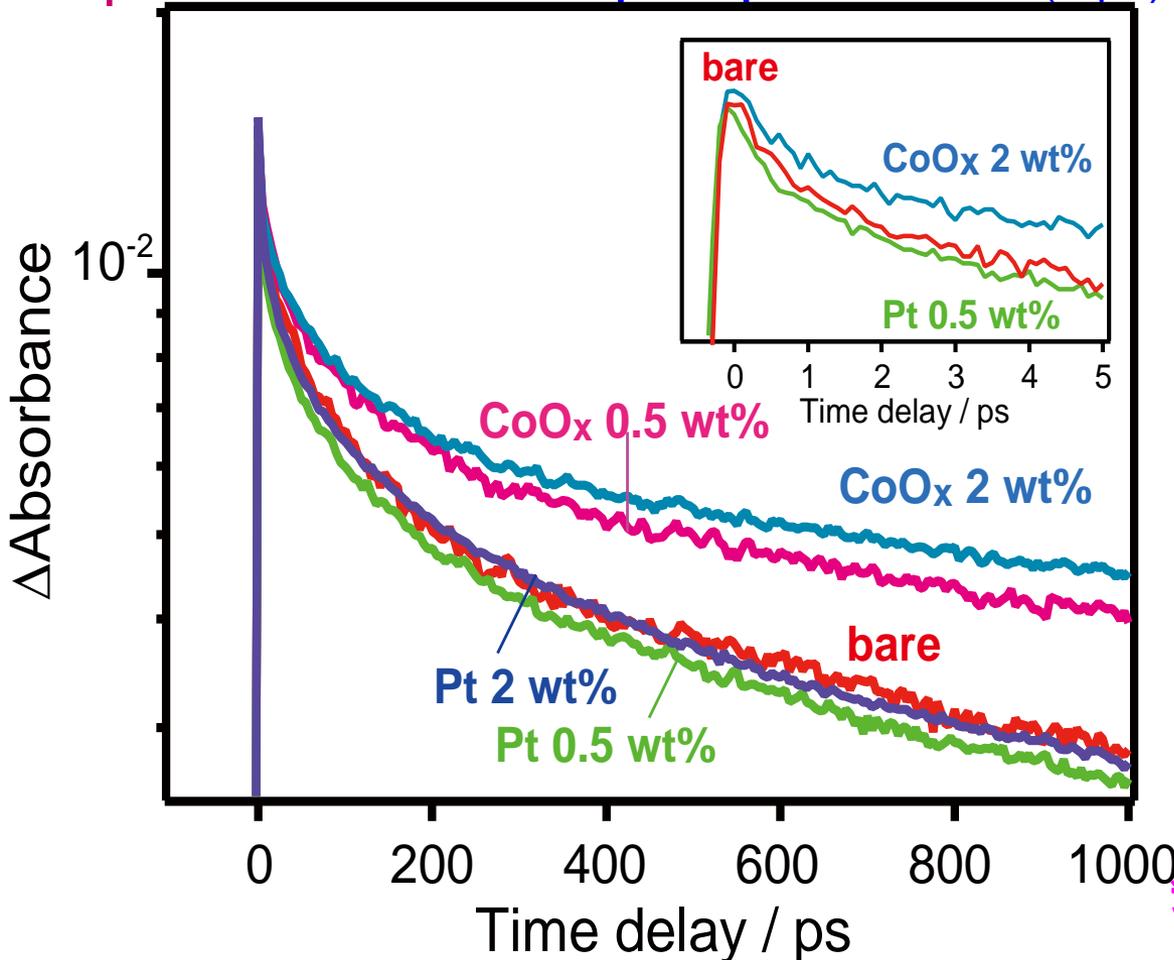
数 ps以内に正孔を捕捉

# ピコ秒域での光励起電子の減衰過程

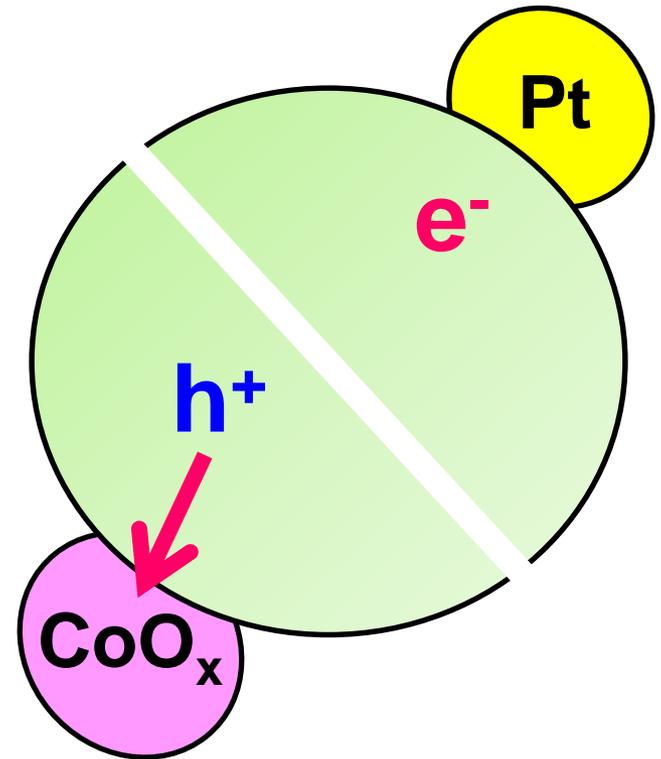
Ptの場合には無担持と区別が付かない

CoO<sub>x</sub>の担持で数ピコ秒以内に再結合が抑制される

probe: 2000 cm<sup>-1</sup> pump: 500 nm (6 μJ)



電子が減少しない

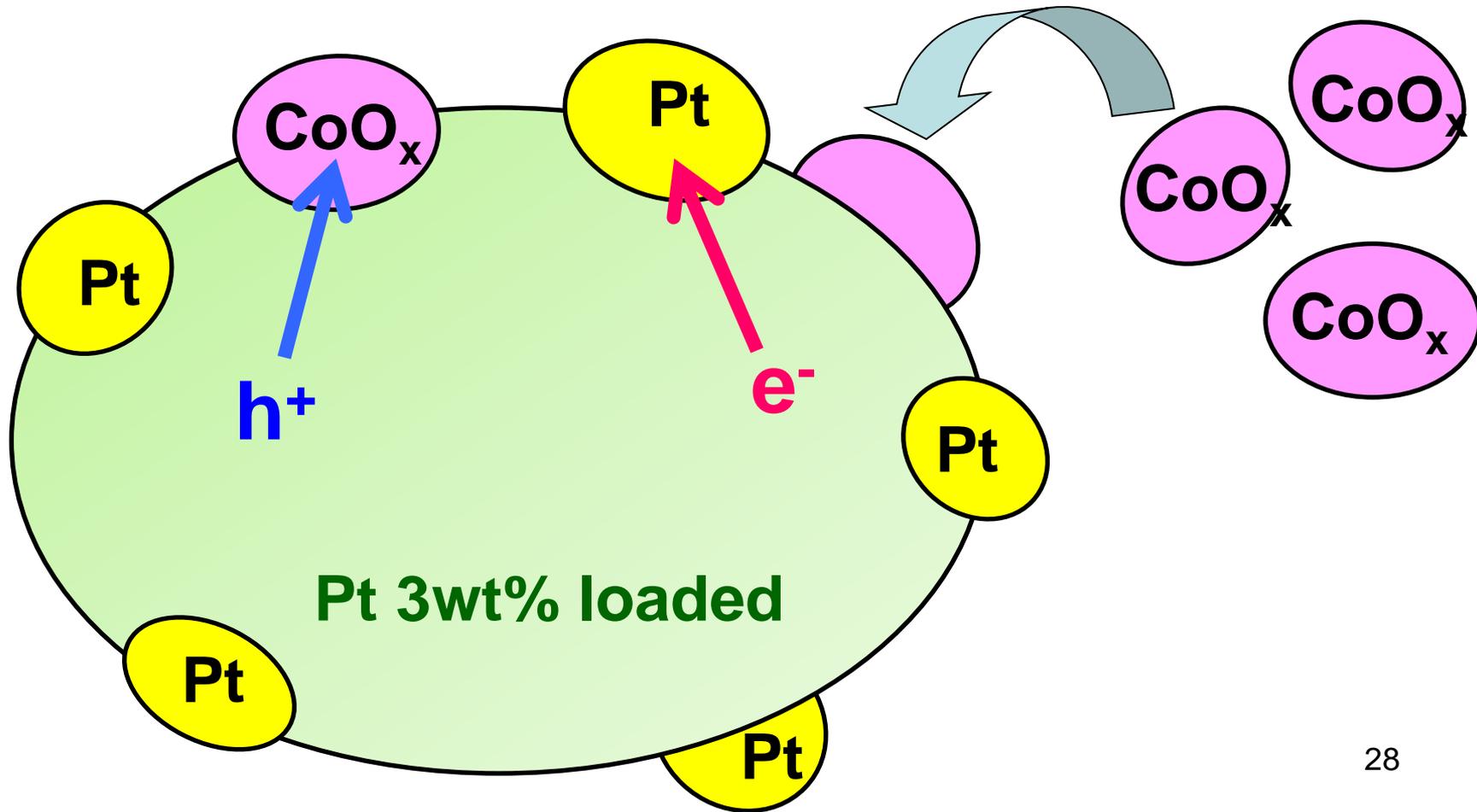


数 ps以内に正孔が捕捉

# 4. Pt と $\text{CoO}_x$ を共担持すると？

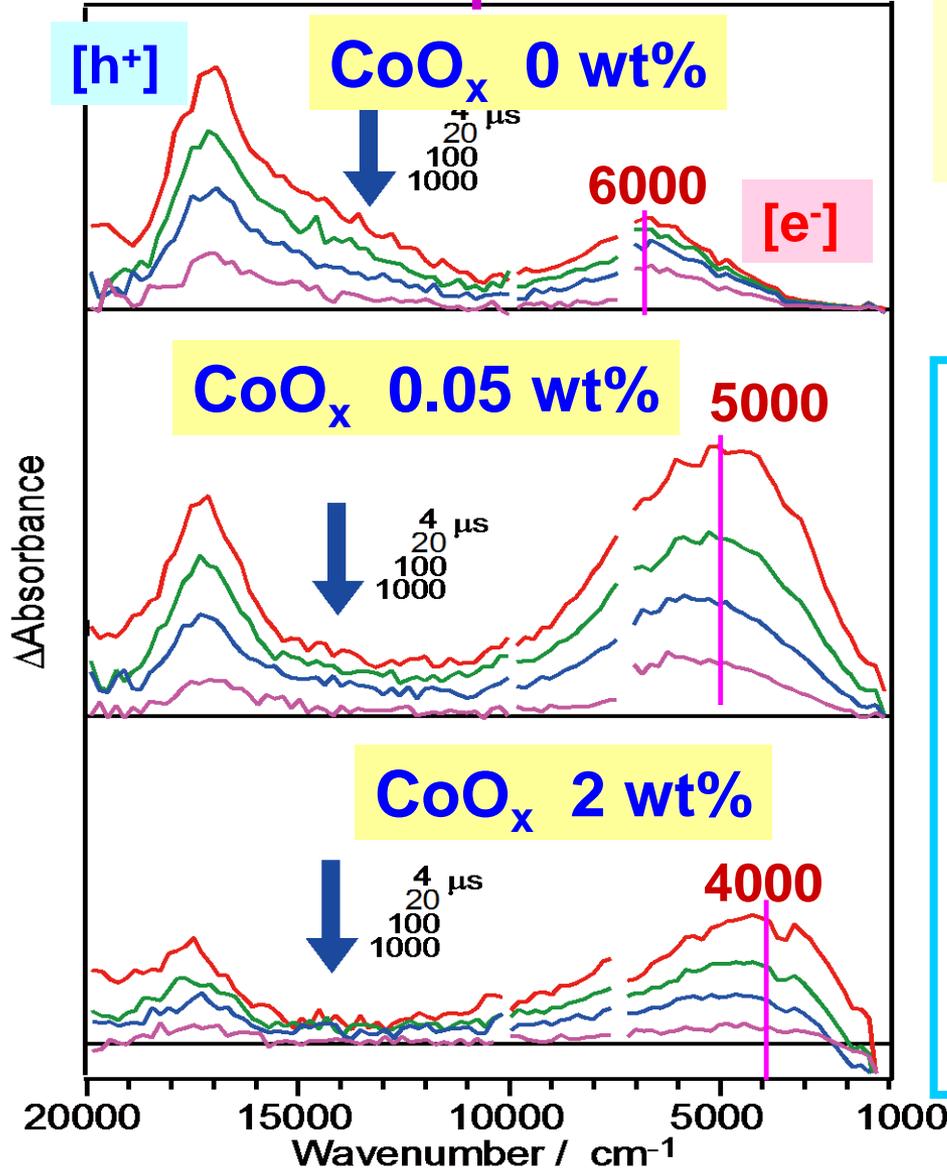
活性は向上するか？

$\text{CoO}_x$  was gradually added



# Pt担持LaTiO<sub>2</sub>NへのCoO<sub>x</sub>追加

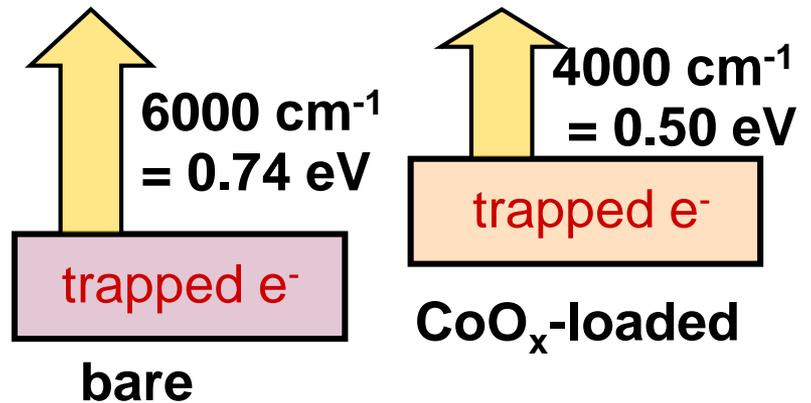
Pt 3w% was pre-loaded



CoO<sub>x</sub>の担持でトラップ電子の吸収が低波数シフト

→ トラップが浅くなる

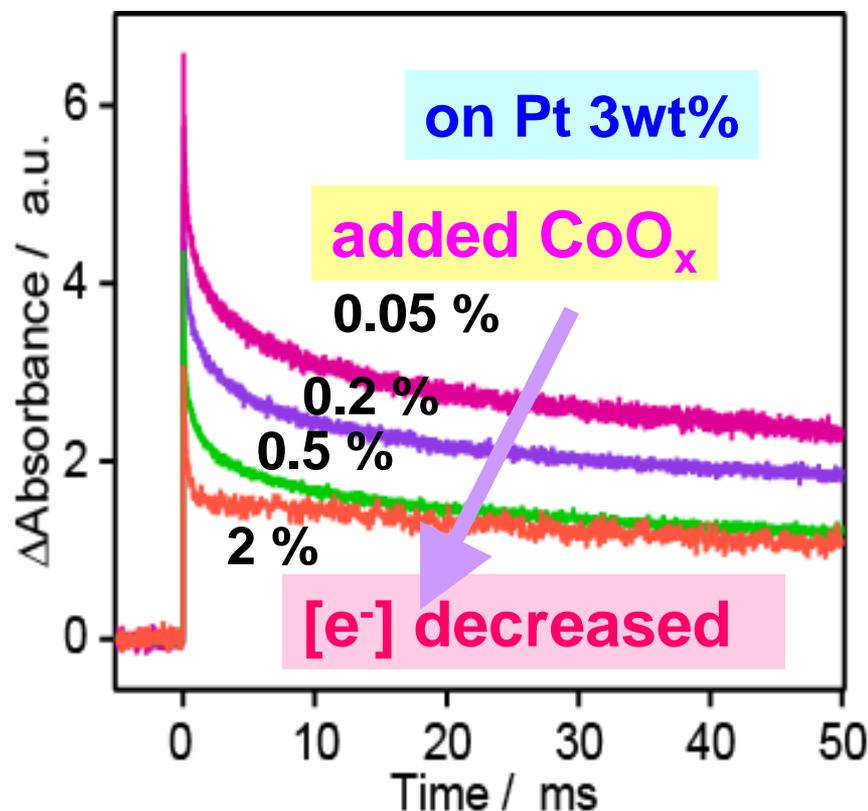
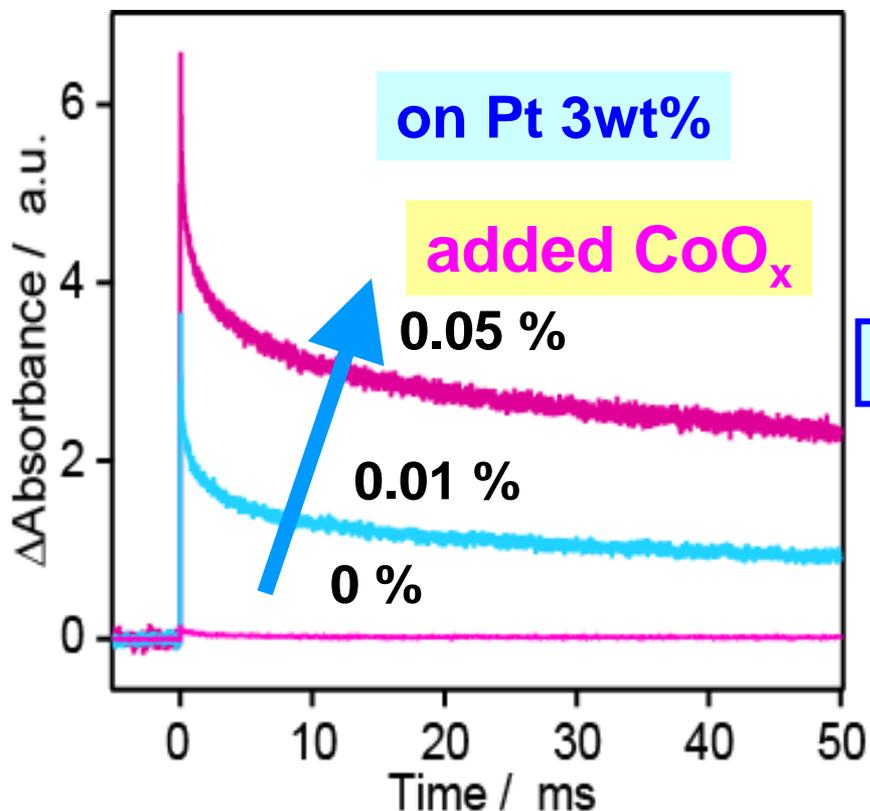
Conduction band



# Pt 担持LaTiO<sub>2</sub>Nへの CoO<sub>x</sub> の追加

> 0.05wt% of CoO<sub>x</sub> decreases [e<sup>-</sup>]

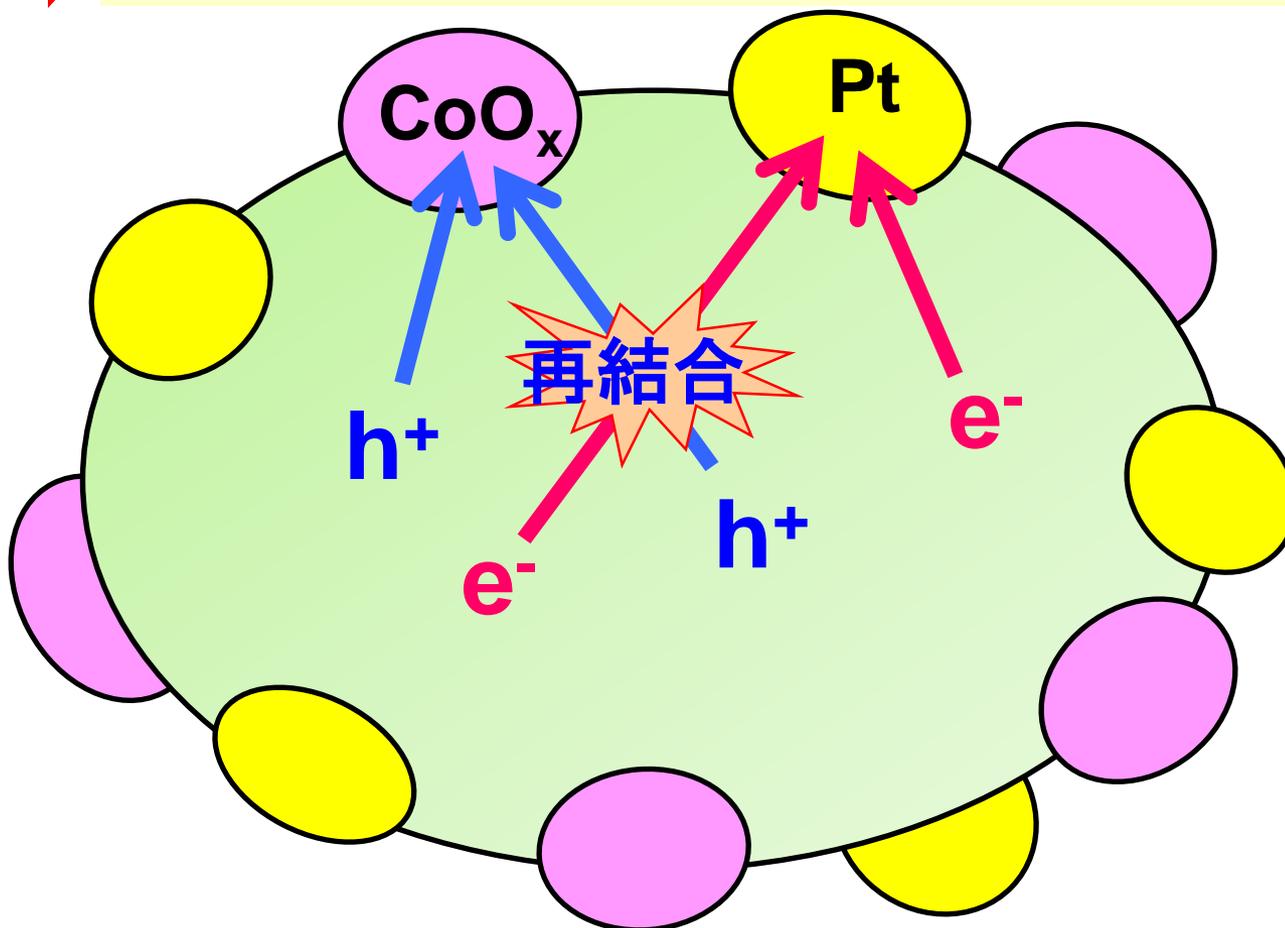
➡ 共担持することで再結合が促進された！  
(定常反応活性も低下する)



# 共担持による再結合促進効果

電子と正孔の衝突頻度が上がってしまう

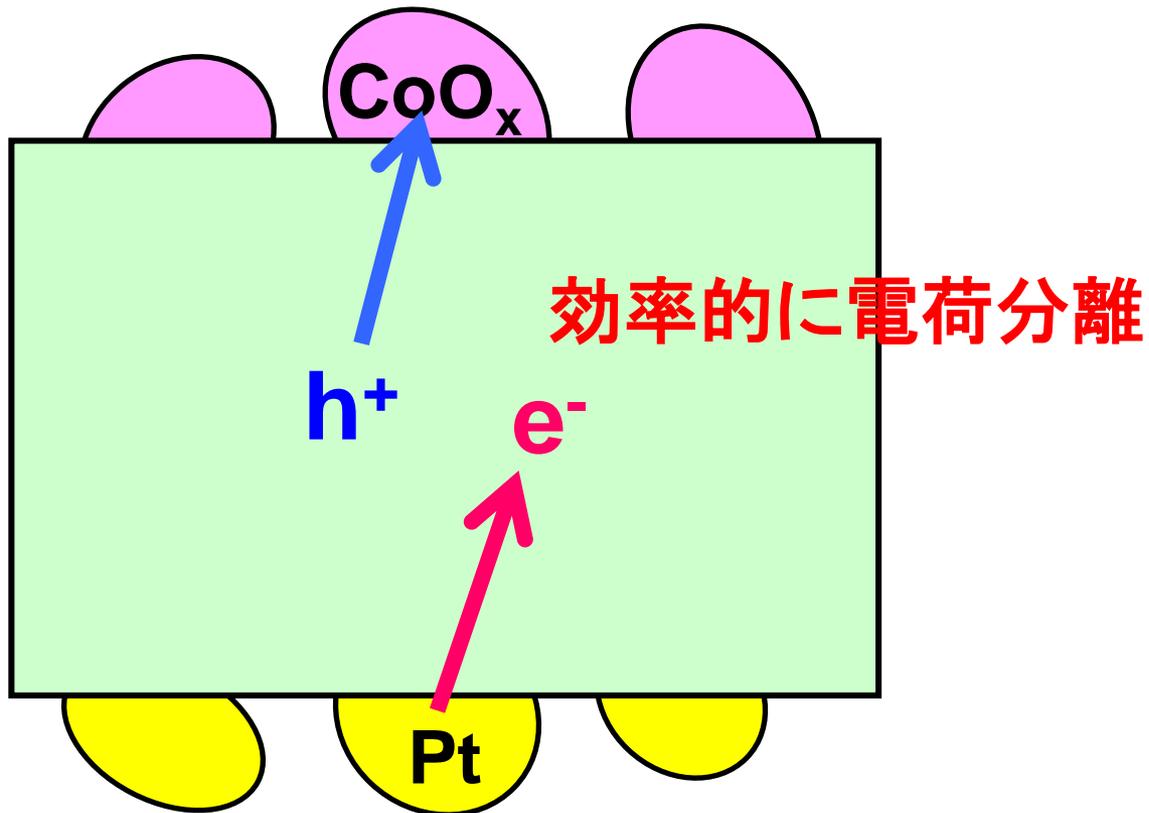
⇒ 再結合を促進しないPtと $\text{CoO}_x$ の共担持方法を開発



# 提案する共担持方法

二つの助触媒を粒子の反対側に担持する

→ 活性は向上するのではないか？



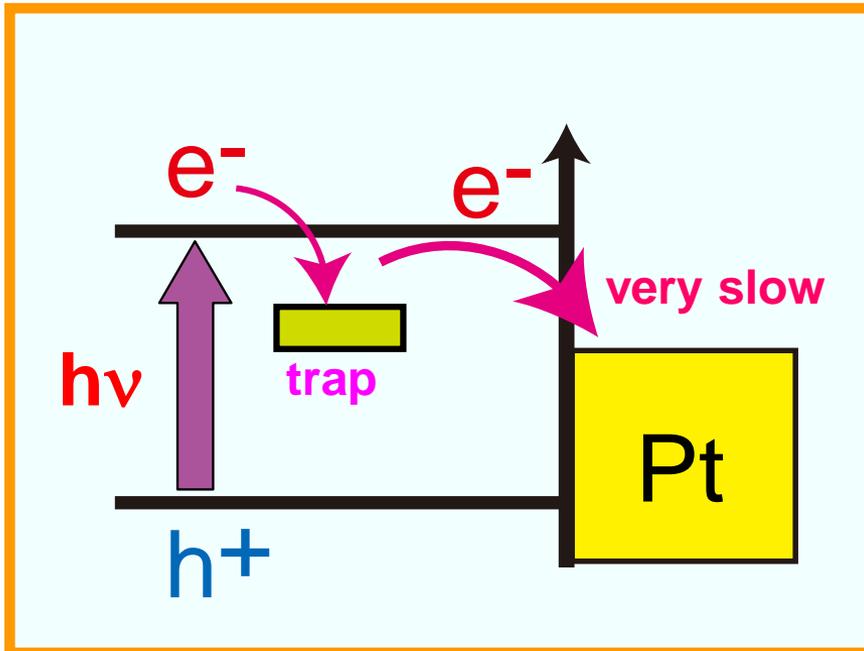
# まとめ

## 助触媒への電子・正孔移動過程を時間分解観察

**Pt**

低い $\text{H}_2$ 発生能 (19  $\mu\text{mol/h}$ )

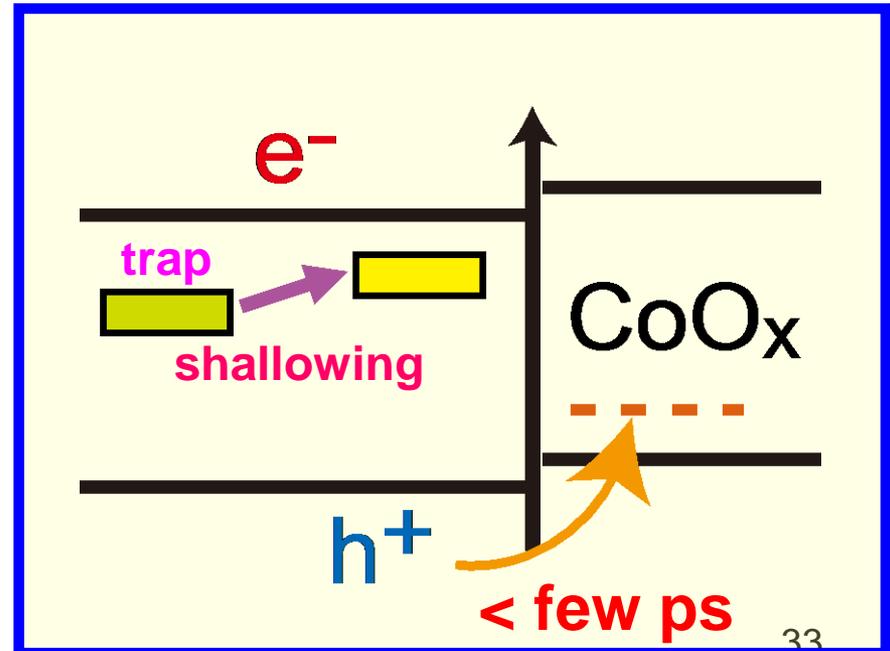
1. 電子が深くトラップ
2. 電子移動が極めて遅い



**$\text{CoO}_x$**

高い $\text{O}_2$ 発生能 (900  $\mu\text{mol/h}$ )

1. 正孔移動が極めて速い
2. 電子トラップを浅くする



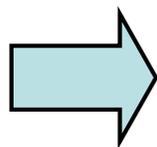
# 今後の展望

光触媒の活性向上には

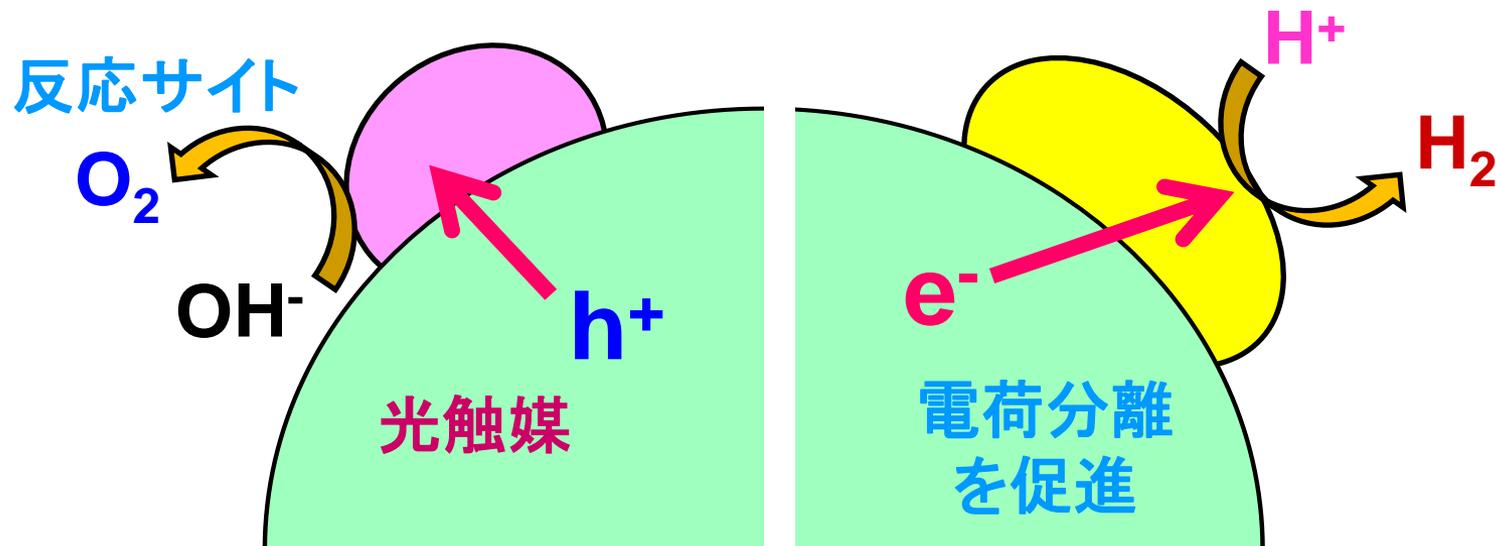
助触媒接合界面のキャリアを制御

分光測定を用いてメカニズムを解明する

より高性能な光触媒の設計が可能になる



エネルギー問題や環境問題の  
解決に貢献できる！



# 謝辞

---

## ●研究費

- 日本板硝子材料工学助成会



- 科研費 基盤研究B
- JST さきがけ研究 “光エネルギーと物質変換”
- 科研費 特別推進研究（代表：堂免一成 教授）

## ●学生・研究員

- Junie Vequizo (PD)
- 高木将樹 (M2)
- 村知良亮 (M1)
- 川口雅之 (B4)

## ●共同研究者

- 堂免一成 教授 (東京大学)